

Porkohászati módszerekkel előállított ultrafinom szemcsés fémek mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai

Jenei Péter

Témavezető:

Dr. Gubicza Jenő
egyetemi tanár



ELTE TTK Fizika Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Palla László, egyetemi tanár

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika program

Programvezető: Dr. Lendvai János, egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar

Fizikai Intézet, Anyagfizikai Tanszék

Budapest 2014

Tartalom

Bevezetés	3
1. Irodalmi áttekintés	4
1.1. Ultrafinom szemcsés anyagok előállítási módszerei	4
1.2. Porkohászati eljárások	5
1.2.1 Nanoporok gyártása	6
1.2.2. Előtömörítés.....	8
1.2.3. Tömörítő eljárások.....	8
1.2. Porkohászati úton előállított UFG anyagok mikroszerkezete.....	10
1.3. Ultrafinom szemcsés anyagok mechanikai tulajdonságai	11
1.3.1. UFG anyagok folyáshatára	11
1.3.2. UFG anyagok alakíthatósága	15
1.3.3. Deformációs mechanizmusok.....	17
1.4. UFG fémek termikus stabilitása	19
1.5. Fém mátrixú szén nanocső kompozitok általános jellemzői	20
2. Kísérleti módszerek	22
2.1. Röntgen vonalprofil analízis (RVA).....	22
2.1.1. A szemcseméret által okozott vonalszélesedés.....	24
2.1.2. Rácsdeformációk által okozott vonalszélesedés	26
2.1.3. Síkhibák hatása a röntgendiffrakciós csúcsok szélesedésére.....	29
2.1.4. Röntgen vonalprofil analízis kiértékelő módszerei	30
2.1.5. Mikroszerkezet meghatározás Konvolúciós Teljes Profil Illesztéssel.....	30
2.1.6. Kísérleti elrendezés.....	33
2.2. DIHPB teszt	35

2.3. Benyomódási kúszás vizsgálat.....	37
3. Ultrafinom szemcsés mátrixú réz-szén nanocső kompozit [S1 - S3]	40
3.1. Előállítási körülmények, kezdeti mikroszerkezet és keménység.....	40
3.2. A mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok kapcsolata	47
3.3. Termikus stabilitás vizsgálata	49
3.3.1. HPT eljárással alakított tömbi és szinterelt réz minták termikus stabilitásának összehasonlítása	49
3.3.2. Szén nanocsövek hatása a termikus stabilitásra.....	57
4. Kvázikristályos fázissal erősített UFG magnézium [S4, S5].....	61
4.1. Előállítási körülmények és mikroszerkezet	61
4.2. A mikroszerkezet és mechanikai tulajdonságok kapcsolata	65
5. Oxid nanoszemcséket tartalmazó ultrafinom szemcsés cink [S6 - S8]	68
5.1. Kiindulási mikroszerkezet	68
5.2. Mechanikai viselkedés széles deformációsebesség tartományban	71
5.3. Ultrafinom szemcsés cink mikroszerkezete különböző deformációsebességű összenyomást követően.....	75
5.4. Durvaszemcsés cink mikroszerkezete különböző deformációsebességű összenyomást követően.....	79
5.5. UFG-Zn magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságai	82
Új tudományos eredmények	90
Köszönetnyilvánítás.....	93
Irodalomjegyzék	94
Összefoglalás	103
Summary.....	104

Bevezetés

Azonos kémiai összetételű és kristályszerkezetű anyagok nagyon változatos fizikai tulajdonságokkal rendelkezhetnek, annak függvényében, hogy milyen a mikroszerkezetük. A mikroszerkezet jellemzésekor azokat a szerkezeti elemeket vizsgáljuk, amelyek megbontják a kristályban a szabályos rendet. Ilyenek például a diszlokációk, a szemcsehatárok, az ikresedett tartományok, a kiválások, stb. A kristályhibák jellegének és mennyiségének ismerete rendkívül fontos az anyag tulajdonságainak leírása szempontjából.

Az utóbbi évtizedekben az anyagtudományi kutatásokban egyre nagyobb figyelem irányul a tömbi finomszemcsés (nanokristályos és ultrafinom szemcseméretű (UFG)) anyagokra. Az érdeklődés alapja az, hogy ha egy fizikai jelenségre jellemző karakterisztikus hossz összemérhetővé válik a szemcsemérettel, akkor ez különleges viselkedést eredményez. Gondolhatunk itt akár az elektronok átlagos szabad úthosszára, ami a vezetési tulajdonságokat, akár a mágneses domén méretre, ami a mágneses sajátosságokat befolyásolja. Az UFG anyagok esetében a diszlokációk átlagos távolsága válik összemérhetővé a szemcsemérettel, ami kiemelkedően magas szilárdságot eredményez a nagyszemcsés (több mikrométer szemcseméretű) polikristályos anyagokhoz képest.

A finomszemcsés fémek egyik előállítási módja a nanoporokból történő tömörítés porkohászati módszerekkel. A doktori munkám céljával azt tűztam ki, hogy megismerjem a szinterelési körülmények (például hőmérséklet) és a kiindulási porok tulajdonságai (szemcseméret vagy a fázisösszetétel) hogyan befolyásolják a tömör anyag mikroszerkezetét és ezen keresztül a mechanikai tulajdonságokat. További célom volt a szinterelt UFG fémek deformációs mechanizmusainak feltérképezése különböző alakváltozási sebesség és hőmérséklet esetén. Kiegészítő kutatási feladatként a finomszemcsés szerkezet termikus stabilitását is vizsgáltam.

Bízom benne, hogy eredményeim hozzájárulnak a szinterelt UFG fémek előállítása és képlékeny deformációja során végbemenő folyamatok mélyebb megértéséhez, valamint a mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok közötti kapcsolat alaposabb megismeréséhez.

1. Irodalmi áttekintés

Ebben a fejezetben összefoglalom a disszertációm előzményét és alapját jelentő legfontosabb irodalmi eredményeket az ultrafinom szemcsés anyagok területén. Az előállítási módszerek tárgyalásánál részletezem a nanoporok gyártását és a porkohászati eljárásokat. Ezt követően a tömbi UFG anyagok szerkezetének és mechanikai tulajdonságainak kapcsolatát mutatom be. Külön kitérek a deformációs mechanizmusokra széles deformációsebesség tartományban. Végül egy általam is vizsgált különleges ultrafinom szemcsés mátrixú nanokompozit általános jellemzőit mutatom be.

1.1. Ultrafinom szemcsés anyagok előállítási módszerei

Gyakorlati felhasználás szempontjából a tömbi UFG anyagok nagy jelentőséggel bírnak. „Tömbi”-n azt értem, hogy a térnek mindhárom irányában makroszkópikus, azaz néhány milliméternél nagyobb. Az előállítási módszereknek két nagy csoportját szokták megkülönböztetni: felépítő (bottom-up) és lebontó (top-down) eljárásokat.

Lebontó eljárások során az eredetileg durva szemcseszerkezetet finomítják. A finomítást általában nagymértékű képlékeny alakítással (severe plastic deformation, SPD) érik el. A nagymértékű képlékeny alakítást során hatalmas (több száz százalékos) deformációnak teszik ki az anyagot, miközben a minta alakja nem változik jelentősen. Ennek hatására rengeteg diszlokáció keletkezik és rendeződik alacsony energiájú konfigurációba (kisszögű szemcsehatárokká), melyek alakításkor nagyszögű szemcsehatárokká fejlődnek [1,2]. A leggyakrabban használt SPD eljárás a könyöksajtolás (equal-channel angular pressing, ECAP [2]), mely során egy henger alakú mintát nyomnak keresztül egy könyökcsovön, melyben a minta csak képlékeny deformáció által tud keresztüljutni. Mivel a minta alakja eközben nem változik jelentősen, ezért a keresztülpréselést többször egymás után, akár különböző irányú forgatások után is el lehet végezni [3]. Egy nagy termelékenységű eljárás az egymásra helyezett lemezek hengerlése (accumulative roll-bonding) [4]. Másik széles körben vizsgált módszer a nagynyomású csavarás (high pressure torsion, HPT), melyről

részletesebben írok az 1.2.3. fejezetben, hiszen porkohászati módszerként is felhasználható [1]. A szemcseméret és a rácshibák sűrűsége erősen függ attól, hogy az anyag milyen SPD eljárás során lett előállítva. Adott anyag és hőmérséklet mellett a legnagyobb diszlokációsűrűség és legkisebb szemcseméret HPT módszerrel érhető el [5]. Megjegyzem, hogy tiszta anyag esetén száz nanométernél kisebb szemcseméret, azaz nanoszemcsés anyag nem gyártható nagymértékű képlékeny alakítással.

A felépítő eljárások közül a legfontosabbak az elektrokémiai leválasztás és a porkohászati módszerek. Felépítéskor az ultrafinom vagy nanoszemcsés anyagot atomokból, molekulákból, vagy finom porból rakják össze. Elektrokémiai leválasztás során elektrolitba merülő elektród felületére választunk ki nanokristályokat. Nagyon kis szemcseméretet úgy hozhatunk létre, ha rövid idejű áramimpulzusokkal végezzük a leválasztást. Az elektródra adott impulzusok nagyságától és hosszától függ a kialakult szemcseméret [6–8]. Doktori munkám során porkohászati eljárásokkal előállított ultrafinom szemcsés anyagokat tanulmányoztam, ezért ezt a módszert részletesebben mutatom be. Megjegyzem, hogy a gyártási módszerek osztályozása nem ilyen egyszerű, például a nanoporok tömörítését általában felépítő eljárásnak mondjuk, de a szintereléshez használt port előállíthatjuk őrléssel, ami egy lebontó eljárás, és az eredetileg lebontó módszernek kifejlesztett HPT használható porok tömörítésére is.

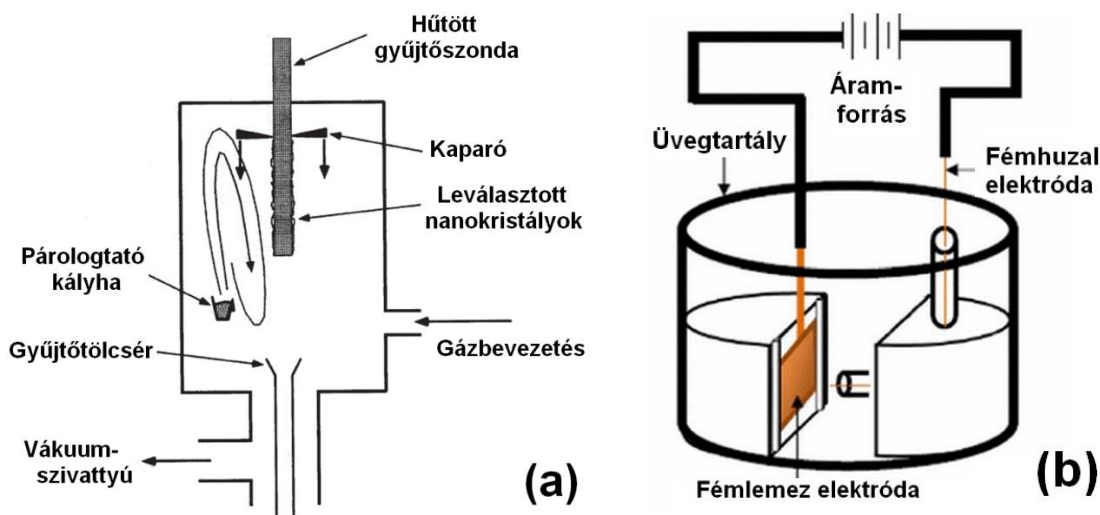
1.2. Porkohászati eljárások

A porkohászati eljárások előnye a nagymértékű képlékeny alakítással szemben, hogy általában kisebb szemcseméret érhető el, a termikus stabilitás nagyobb, valamint a keletkezett tömör anyag textúramentes, ami megkönnyíti a mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok közötti kapcsolat értelmezését. Emellett azonban hátrányként említhető, a kis termelékenység, az elkerülhetetlen szennyezettség, a nanoporok kezelésének veszélye, valamint a maradó porozitás, ami a mechanikai tulajdonságok romlásához vezethet. UFG anyagok előállítása porkohászati módszerekkel általában három lépésből áll: porgyártás, előtömörítés (avagy formázás) és tömörítés.

1.2.1 Nanoporok gyártása

A porgyártásban is megkülönböztetünk felépítő (bottom-up) és lebontó (top-down) módszereket, hasonlóan, mint a tömbi UFG anyagok előállítása esetén. Felépítő eljárás a teljesség igénye nélkül például az inert gáz kondenzáció (inert-gas condensation) [9], a lézeres párologtatás (laser ablation) [10] és az elektromos szálrobbantás (electro-explosion of wire) [11].

Inert gáz kondenzációs eljárás során először elpárologtatják a fém alapanyagot egy tartályban (lásd 1.1a. ábra). A tartályban ultra-magas vákuumot hoznak létre, majd inert gázt juttatnak be, általában héliumot. Az elpárolgott atomok ütköznek a hélium atomokkal, így veszítenek az energiájukból. Az atomok átlagos szabad úthossza lecsökken, túltelítetté válik a gáz és megindul a klaszterképződés [12]. Hőáramlás során az összeállt klaszterek eljutnak a cseppfolyós nitrogénnel hűtött gyűjtőszondához, amelyen nanorészecskék formájában lecsapódnak. A szemcséket egy kaparóval eltávolítják és összegyűjtik, ezt követően lehet tömöríteni. Az eljárás során reagens gázok bevezetésére is van lehetőség, ha nem tiszta fémport szeretnénk előállítani (például oxigént, oxid-porok készítéséhez). A módszer előnye, hogy a részecskék méreteloszlása keskeny, azonban hátránya, hogy kicsi a termelékenysége és magas olvadáspontú fémek esetén (melyeket nehéz termikusan elpárologtatni) nem lehet alkalmazni.



1.1. ábra. Sematikus kép (a) az inert gáz kondenzáció és (b) az elektromos szálrobbantás nanoporgyártó módszerről.

Magas olvadáspontú fémeket (például: Mo, Ta, W) nem termikus párologtatással, hanem porlasztással (sputtering) viszik gázfázisba. Ennek során nagyenergiájú ionok vagy lézer segítségével lökik ki az atomokat az alapanyag felszínéről. Ilyen módszer a lézeres párologtatás [10], ahol lézerimpulzusok végzik a porlasztást. A termikus párologtatással szemben egy másik előnye, hogy többkomponensű rendszereknél garantált, hogy a különböző olvadáspontú (és gőznyomású) komponensek egyszerre párolognak el, így jobban kontrollálható a keletkező nanopor kémiai összetétele.

Az 1.1b. ábra mutatja az elektromos szálrobbantás kísérleti elrendezését. Általában fémek esetén alkalmazható [11,13,14]. Az eljárás során egy nagyon vékony drót (átmérő: $\sim 0,5$ mm) és lemez elektróda egy áramforráshoz csatlakozik. Ha zárjuk az áramkört azzal, hogy a lemezt és drótot érintkezésbe hozzuk, akkor még alacsony feszültség is (10 V) a dróton nagy áramsűrűséget eredményez (10^4 - 10^6 A/mm²). Ekkor a drót felrobban és az anyag túltelített gőz és forró cseppek formájában szétfröccsen. A szétszóródó anyag lecsapódik a környező közegben, ahonnan összegyűjthető. A robbanás után az áramkör újra nyitott, de a huzal további adagolásával újból előidézhető a jelenség. A detonációk frekvenciája körülbelül 1 Hz, így a termelékenysége már jobb, de hátránya, hogy a keletkező porszemcséknek széles a méreteloszlása.

Egy nagyon fontos és sokszor használt lebontó porgyártási forma a golyós őrlés (ball milling). A módszer előnye, hogy olcsó, viszonylag egyszerű berendezéssel megvalósítható és minden anyag feldolgozható vele. Hátránya azonban, hogy általában nem kerülhető el a szennyeződés az őrlést végző golyóktól és a malomtól, illetve az azt kitöltő gázoktól. A módszer lényege, hogy egy tartályba kemény golyókat (például acél vagy kerámia) és nagyszemcsés port tesznek. A tartályt mozgatni kezdik, benne a golyók és a porszemcsék egymással és az edény falával ütköznek, ami a porszemcsék nagymértékű képlékeny alakváltozásához vezet. Hasonlóan az SPD módszerekhez, a nagy deformáció itt is jelentős szemcsefinomodással jár. Az eljárás elvégezhető inert gáz atmoszféra alatt, de akár cseppfolyós nitrogénnel vagy alkohollal is ki lehet tölteni a tartályt. Megjegyzem, hogy a porrészeszkék ebben az esetben általában nem nanoméretűek, csak a szemcseszerkezetük lesz nagyon finom [15]. Az egyes eljárások a tartály mozgatásának mikéntjében térnek el egymástól. Ebben a tekintetben megkülönböztetünk hagyományos és mágneses golyósmalmot, attritort, bolygó malmot és rázósmalmot. A golyók átmérője 5-10 mm és a golyó-por tömegarány körülbelül

100:1. Az őrlés során a porszemcsékre ható erő annál nagyobb, minél nagyobb a golyók mérete, sebessége és tömegaránya a porhoz viszonyítva [16].

1.2.2. Előtömörítés

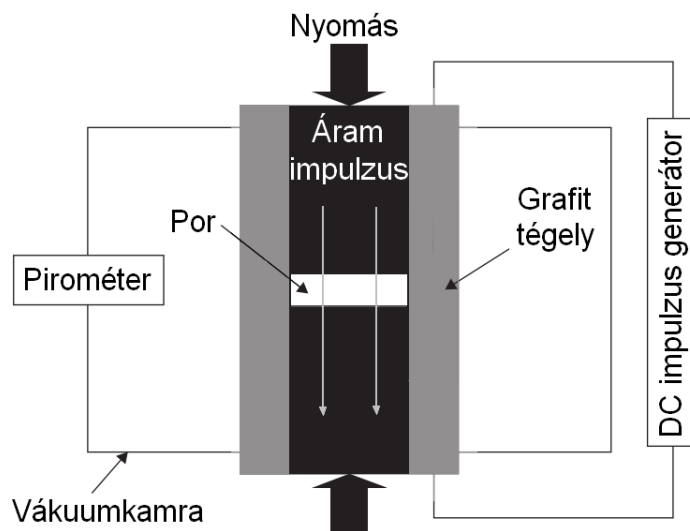
Ez a lépés különlegesen fontos rideg anyagok esetén (kerámiák), melyek szinterelés után már nehezen alakíthatóak a kívánt formára. Habár a minta már a végleges alakját nyeri el, a mérete még nagyobb a jelentős porozitás miatt. Ezt az állapotot nevezik gyakran zöld testnek (green body). A szinterelés során a mérete csökken, ahogy nő a relatív sűrűsége. Fémporok tömörítésénél ez a lépés gyakran kimarad, hiszen az anyag végleges formájában is megmunkálható. Az előtömörítés a rideg anyagokon kívül azokban az esetekben fontos, mikor a tömörítést SPD módszerekkel végzik, például hengerléssel vagy nagynyomású csavarással. Ennek pusztán technikai jellegű oka van, ugyanis ennek hiányában az említett eszközökkel kezelhetetlen az anyag.

1.2.3. Tömörítő eljárások

A nanoporok tömörödésének hajtóereje a szemcsék szabad felületének csökkenése. Az ehhez szükséges atomi mozgékonyosság nagy hőmérsékleten valósul meg. Emellett a nagy nyomás is segítheti a szinterelést. A nyomás nagy nyírófeszültséget eredményez a szemcsék érintkezési pontjánál, ami képlékeny alakváltozáshoz vezet, ezáltal kitöltve a pórusokat. Ez a mechanizmus jól alakítható anyagok, például fémek esetén fontos, kerámiákat gyakran nyomás nélkül tömörítik. A szinterelés során alkalmazott magas hőmérséklet általában jelentős szemcsedurvulást eredményez, aminek csökkentése fontos az ultrafinom szemcsés anyagok gyártása esetén. A szemcseméret növekedésének minimalizálását a tömörítési idő és a hőmérséklet csökkentésével lehet elérni. Ezzel párhuzamosan, hogy a porozitás ne legyen jelentős a nyomást növelni kell. Rendkívül sok tömörítési eljárást dolgoztak ki az elmúlt évtizedekben, mint például tömörítés lökéshullámmal (shock wave consolidation) [17], meleg préselés (hot pressing) [17], meleg izosztikus préselés (hot isostatic pressing, HIP) [18], plazmakisüléses szinterelés [17,19] (spark plasma sintering, továbbiakban SPS), valamint egyes SPD módszerek is alkalmasak nanoporok tömörítésére (például

hengerlés vagy HPT). Mivel az általam vizsgált minták SPS és HPT módszerrel lettek gyártva, ezért ezekkel foglalkozom részletesebben.

Az 1.2. ábra mutatja az SPS kísérleti elrendezését sematikusán. Az eljárás során nagy áramsűrűségű impulzusok segítik a tömörödést, ezáltal csökkentve a szinterelés idejét és hőmérsékletét.



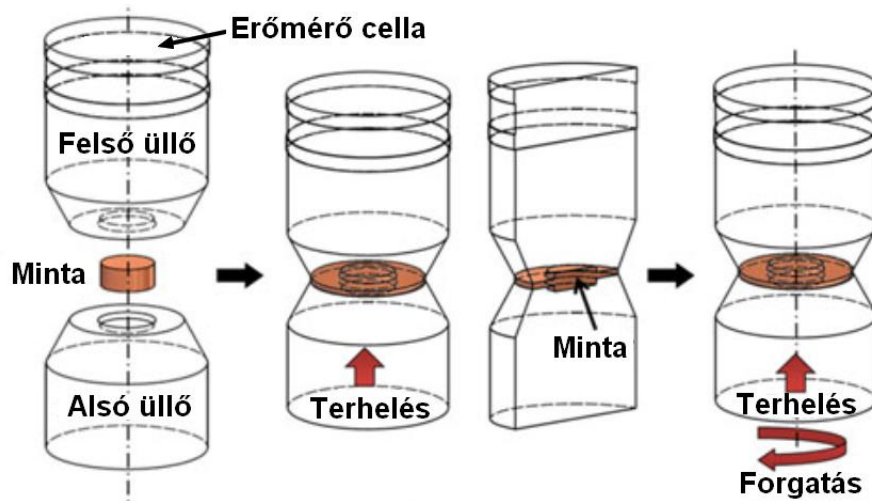
1.2. ábra. Az SPS eljárás sematikus képe.

A port egy grafit tartóba helyezik, amiben összenyomják, és elektromos áramot vezetnek át rajta. A nagy áramsűrűség ívkisüléseket (magas hőmérsékletű plazmát) eredményez a porszemcsék között, ami eltávolítja az oxidréteget, ezáltal aktiválja a felszínt. Ezáltal a felszíni diffúzió gyorsabb lesz és könnyebben tömörödik az anyag. Emellett az ívkisülés hatására a szemcsék felszínének hőmérséklete elérheti az olvadáspontot, ezzel is gyorsítva az anyagáramlást. Az SPS során alkalmazott nyomás 50-150 MPa, az impulzusok tipikus időtartama 1-10 ms, az átfolyó áram maximális értéke 20 kA is lehet néhány 10 V feszültség mellett [20].

Ahogy már korábban említettem a nagynyomású csavarás egy nagymértékű képlékeny alakításra kifejlesztett módszer, melyet általában a kezdetben tömbi minta szemcsefinomítására használnak. Az eljárás során egy korong alakú mintát helyeznek két üllő közé, majd nagy hidrosztatikai nyomás (~GPa) mellett a két üllőt egymáshoz képest elforgatják (lásd 1.3. ábra). A módszer az üllők fűtésével különböző hőmérsékletek mellett elvégezhető. A nagy nyomás alkalmassá teszi a HPT-t fémporok tömörítésére is [21–23]. A HPT során a minta nyírási deformációja (γ_{HPT}) a következő képlettel írható le [1]:

$$\gamma_{HPT} = \frac{2\pi Nr}{h}, \quad (1.1)$$

ahol N a fordulatok száma, r a korong sugara és h a magassága. Tehát a deformáció, és ezáltal általában a mikroszerkezet is változik a sugár mentén.



1.3. ábra. A HPT eljárás sematikus képe.

Általában, ha porkohászati módszerekkel akarunk ultrafinom, vagy nanoszemcsés anyagot gyártani, akkor a kiindulási porunknak nagyon kis szemcseméretűnek kell lennie. A nagyon finomszemcsés por tárolása és kezelése azonban veszélyes és körülményes. HPT eljárással tömörített minták esetén a kezdeti por lehet durvaszemcsés is, hiszen a nagymértékű képlékeny deformáció biztosítja az UFG szerkezet elérését. Tiszta fémek mellett ez a módszer fém mátrixú nanokompozitok előállítására is alkalmas, mint az általam vizsgált réz-szén nanocső kompozit (lásd részletesebben az 1.5. és 3. fejezetben).

1.2. Porkohászati úton előállított UFG anyagok mikroszerkezete

A kiindulási porszemcsék mérete és a tömörítési eljárás körülményei határozzák meg az UFG anyag szemcseméret eloszlását és rácshiba sűrűségét. Tömörítő eljárások során a finom porok mikroszerkezete jelentős változásokon megy keresztül. A módszerek többsége nagy nyomást alkalmaz, hogy csökkentse a szemcsedurvulást, ami képlékeny alakváltozással jár. HIP és SPS eljárással készített Ni esetén, megmutatták, hogy az ikerhatár gyakoriság csökken és a diszlokációsűrűség nő a tömörítés során [24]. A

diszlokációsűrűség emelkedése, arra utal, hogy a diszlokáció vezérelt képlékeny alakváltozásnak jelentős szerepe van a tömörítésben. A porban jelenlévő ikrek megsemmisülését a szemcsehatárok vándorlása, és/vagy a diszlokációkkal való kölcsönhatásuk [25] okozhatja a tömörítés közben. A szinterelési hőmérséklet növelése csökkenti a rácshibák számát és szemcsedurvulást okoz. Kisebb végső szemcseméret finomabb kiindulási por használatával érhető el [24]. A kisebb méretű porok a nagyobb fajlagos felületük miatt hajlamosabbak az oxidációra. Az oxidáció egyes anyagokban (például magnéziumban) olyan heves lehet, hogy meggyulladhatnak, ezeket nevezzük piroforos anyagoknak. Megjegyzem, hogy szinterelés során a szemcsenövekedést csökkentheti egy nanoszemcsés második fázis jelenléte az anyagban [26], így a por felületén kialakult oxidfázis is. Kísérletek az mutatják, hogy a legkisebb szemcsedurvulás nagynyomású csavarás során lép fel. Például cseppfolyós nitrogén hőmérsékleten örölt 22 nm-es, Al - 7,5 tömeg% Mg por szemcsemérete változatlan maradt a HPT eljárással való tömörítés során [21].

1.3. Ultrafinom szemcsés anyagok mechanikai tulajdonságai

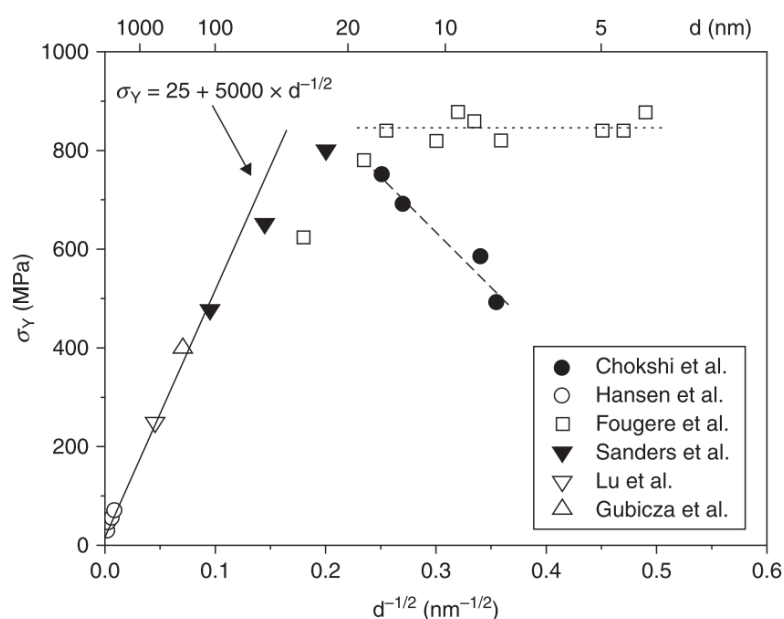
1.3.1. UFG anyagok folyáshatára

Hagyományos nagyszemcsés fémekben a képlékeny alakváltozás általában diszlokációk mozgása révén valósul meg. Egy szemcsén belül a maradó deformáció akkor indul be, amikor csúsztató feszültség egy (vagy akár több) csúszási rendszerben meghalad egy kritikus értéket. Polikristályos anyagban a szemcsék más-más szögben állnak a terhelő erőhöz viszonyítva, így egy adott csúszási rendszerben ható csúsztató feszültség különböző lesz szemcséről-szemcsére. Adott terhelés hatására néhány szemcsében megindul a diszlokációk mozgása, míg a többi csak rugalmasan deformálódik. A szemcsehatárok akadályozzák a diszlokációk vándorlását, így a szemcsék belsejében, a Frank-Read forrásokban keletkezett diszlokációk feltorlódnak a határokon. A felhalmozódott diszlokációk feszültségtete egyrészt segíti a szomszédos szemcsékben a diszlokációmozgás beindulását, másrészt akadályozza az új diszlokációk keletkezését a forrásban. Polikristályos anyag akkor fog makroszkópikus képlékeny alakváltozást elszenvedni, amikor minden szemcsében beindul a diszlokációk mozgása. Ha csökken a szemcseméret, akkor csökken a szemcsehatárok és a források távolsága,

ezáltal kevesebb diszlokáció halmozódik fel, így kisebb mértékben járulnak hozzá a szomszédos szemcse képlékeny deformációjának beindításához. Ez a szemléletes kép van az 50-es években Hall és Petch által felállított empirikus összefüggés mögött [27,28], mely a folyáshatár (σ_Y) és a szemcseméret (d) kapcsolatát írja le:

$$\sigma_Y = \sigma_0 + k \cdot d^{-0,5} \quad (1.2)$$

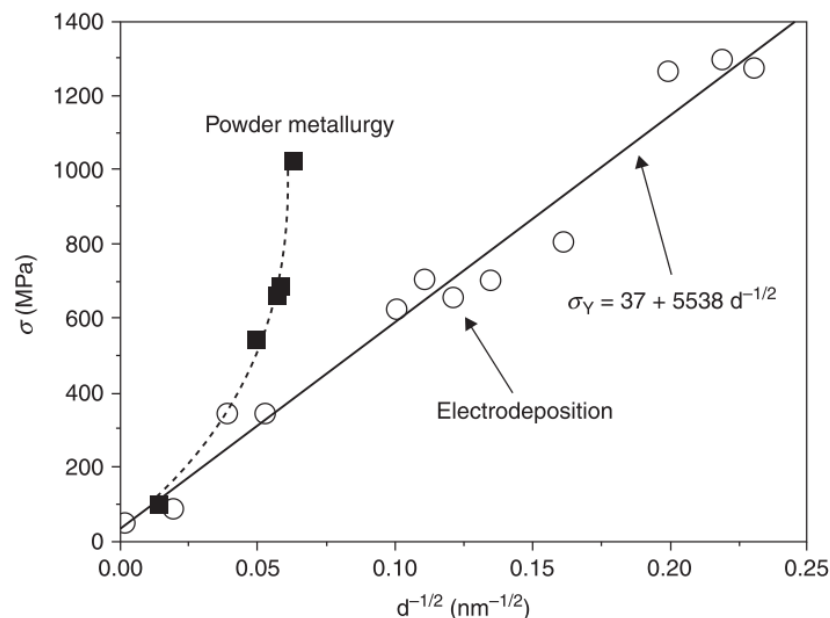
ahol σ_0 egy küszöbfeszültség, k a Hall-Petch meredekség (k és σ_0 anyagra jellemző állandók). Tehát a szemcseméret csökkenésével nő a folyáshatár. Számos tanulmány igazolta az (1.2) egyenletet létjogosultságát, azonban ha a szemcseméretet nagyon kicsire csökkentjük, akkor 20-100 nm körül folyáshatár növekedése megáll, vagy akár visszafordul [29–31]. Ezt a jelenséget nevezzük inverz Hall-Petch relációnak. Ezt illusztrálja az 1.4. ábra [32] inert gáz kondenzációval előállított réz esetén. Látható, hogy 100 nm szemcseméret fölött a Hall-Petch egyenlet teljesül ($\sigma_0 = 25$ MPa és $k = 5000$ MPa·nm^{0,5}), azonban a szemcseméret további csökkenése fokozatosan csökkenti a Hall-Petch meredekséget. A csökkenés magyarázható azzal, hogy kisebb szemcseméret mellett a Frank-Read források működéséhez szükséges feszültség alacsonyabb [33]. A Hall-Petch egyenletet bevezető szemléletes kép szerint a diszlokáció feltorlódás segítette a szomszédos szemcsék képlékeny alakváltozásának beindulását. Természetes, hogy kis szemcseméretnél, ahol nincs elég hely diszlokációk felhalmozódására ott az (1.2) Hall-Petch egyenlet nem érvényes. Ezen a szemcseméret tartományon más lesz a plasztikus deformáció mechanizmusa (lásd 1.3. fejezet).



1.4. ábra. Folyáshatár a szemcseméret függvényében tiszta réz esetén [32].

Érdemes megjegyezni, hogy az 1.4. ábrán látható adatok különböző tanulmányokból, ezáltal különböző mintasorozatok mérési eredményeiből származnak. Egyes esetekben 20 nm alatt a meredekség nullává, máskor negatívvá válik. A különbségek oka az egyes mintasorozatokban lévő, szemcseméreten kívüli mikroszerkezetben keresendő. Például mintáról-mintára más lehet diszlokációsűrűség, a porozitás vagy a szennyező anyagok koncentrációja.

Porkohászati módszerekkel előállított anyagok folyáshatára gyakran eltér a Hall-Petch egyenlet által jósolttól [34]. A 1.5. ábrán SPS és HIP módszerrel gyártott porkohászati, valamint elektrokémiai leválasztással készített nikkel minták folyáshatára van összehasonlítva. Utóbbi mechanikai viselkedése jól követi a Hall-Petch relációt, azonban az előbbi jelentős eltéréseket mutat.



1.5. ábra. Porkohászati (powder metallurgy) módszerekkel, valamint elektrokémiai leválasztással (electrodeposition) készített nikkel minták folyáshatára (σ) a szemcseméret függvényében [32].

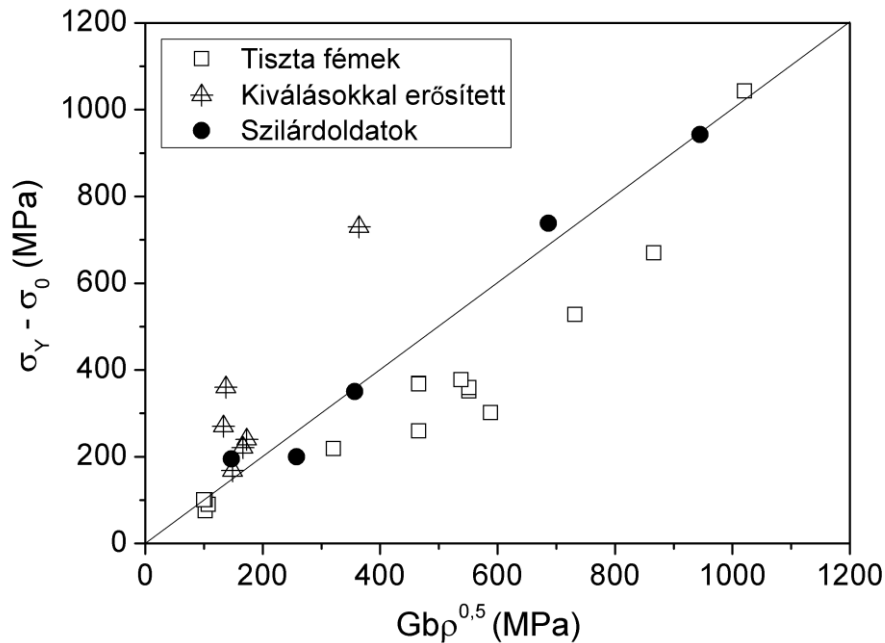
Ennek háttérében a porkohászati módszereknél óhatatlanul fellépő oxidáció áll. Ebben az esetben a szemcsehatárokon kívül a NiO részecskék közvetlenül is erősítik az anyagot, ellentétben a gyakorlatilag oxigénmentes elektrokémiaileg előállított anyaggal.

A szemcsehatárokon és oxid-részecskéken kívül a mikroszerkezet meghatározó elemei a diszlokációk. Ezek kiemelten fontosak a nagymértékű képlékeny alakításon átesett

anyagok esetén, hiszen a szemcsehatárok egy része is belőlük épül fel. A diszlokációsűrűség (ρ) és a folyáshatár kapcsolatát a Taylor egyenlet írja le:

$$\sigma_Y = \sigma_0 + \alpha M^T G b \rho^{0,5}, \quad (1.3)$$

ahol σ_0 a küszöbfeszültség, α egy diszlokációk elrendeződésétől függő konstans, M^T a Taylor-faktor, G a nyírási modulus és b a Burgers-vektor hossza. A Taylor-egyenlet csak a diszlokációk egymással való kölcsönhatását veszi figyelembe. Vizsgáljuk meg az érvényességét a diszlokációkban gazdag, SPD módszerekkel előállított UFG anyagok esetén. Erre lehetőséget teremt, ha $(\sigma_Y - \sigma_0)$ adatokat ábrázoljuk az $\alpha M^T G b \rho^{0,5}$ szorzat függvényében. Az αM^T kifejezés értéke megközelítőleg 1, ezért elhagyható a második tagból. Az 1.6. ábrán különböző fcc szerkezetű tiszta fémek, szilárdoldatok és kiválásokkal erősített anyagok folyáshatárának és küszöbfeszültségének különbségét ábrázoltam a $G b \rho^{0,5}$ kifejezés értékének függvényében. Az adatokat az irodalomjegyzék [32] publikációjának 5.1. táblázatából vettem. A diszlokációsűrűség meghatározása röntgen vonalprofil analízis segítségével történt.

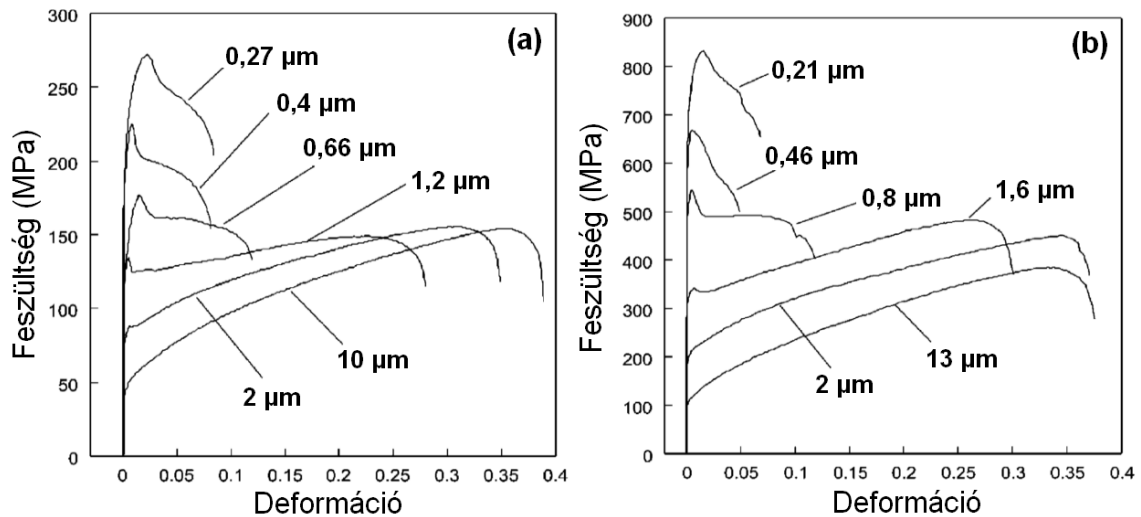


1.6. ábra. SPD módszerekkel előállított, ultrafinom szemcsés, lapcentrált köbös rácsszerkezetű tiszta fémek, szilárdoldatok és kiválásokkal erősített anyagokra mért $(\sigma_Y - \sigma_0)$, a $G b \rho^{0,5}$ szorzat függvényében, ahol σ_Y a folyáshatár, σ_0 küszöbfeszültség, G a nyírási modulus, b a Burgers vektor hossza és ρ a diszlokációsűrűség.

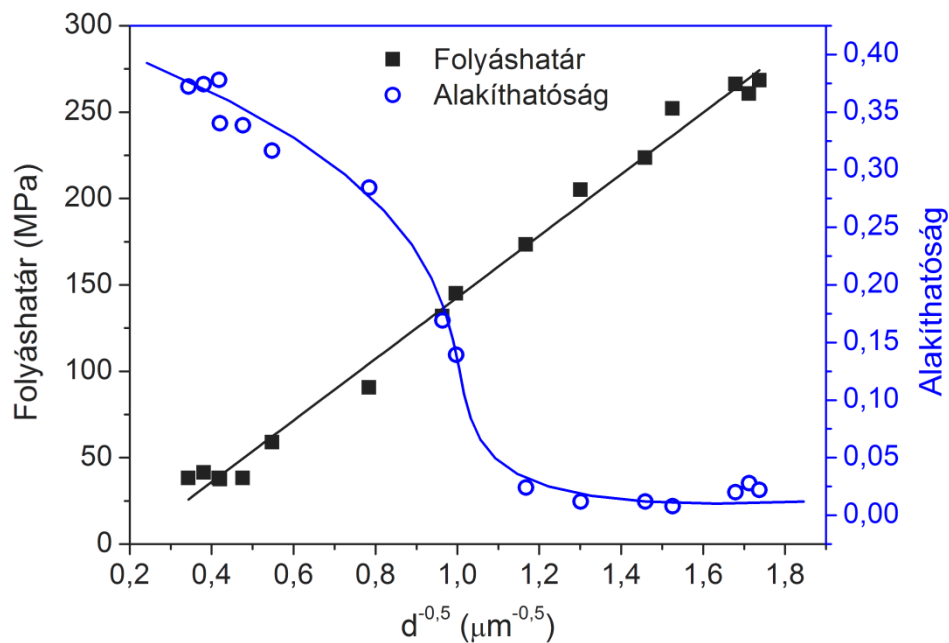
Megfigyelhető, hogy az adatpontok egy 1 meredekségű egyenes mentén szóródnak. Ebből arra következtethetünk, hogy még nagyon különböző mikroszerkezetű anyagok esetén is a keménységet a diszlokáció-diszlokáció kölcsönhatás határozza meg. Ennek magyarázata, hogy az SPD módszerekkel készített mintákban a szemcsefinomodást diszlokációk falakba rendeződése okozza. Ennek következtében a szemcse- és szubszemcse határok jelentős része is diszlokációkból áll, így hatásukat is diszlokációk közötti kölcsönhatásként lehet leírni [35]. Az adatok szóródását az 1.6. ábrán az α paraméter mintáról-mintára történő különbsége okozhatja, melynek értéke 0,17 és 0,35 között változhat annak függvényében, hogy milyen a diszlokációk elrendeződése [36]. Megjegyzem, hogy a kiválásokkal erősített anyagoknál a pontok minden esetben az egyenes fölé kerülnek, tehát a mért folyáshatár magasabb a számoltnál, ami α értékének változásán túl a kiválások direkt erősítő hatásának is tulajdonítható.

1.3.2. UFG anyagok alakíthatósága

Ipari felhasználás szempontjából meghatározó szempont az anyagok alakíthatósága. Alakíthatóságon azt a maximális deformációt értem, amíg a minta homogén módon deformálódik, tehát a befűződéshez tartozó valódi deformációt. Befűződéskor a minta keresztmetszete lokálisan lecsökken, azáltal a további képlékeny alakításhoz szükséges feszültség csökken. Az 1.7. ábrán különböző szemcseméretű acél és alumínium minták egytengelyű nyújtással kapott mérnöki feszültség - mérnöki deformáció görbéi láthatóak [37]. Példaként az 1.8. ábrán az alumínium folyásfeszültségét és alakíthatóságát ábrázoltam a szemcseméret függvényében. A szemcseméret csökkenésével a Hall-Petch összefüggésnek megfelelően nő a folyásfeszültség, azonban ezzel párhuzamosan a görbék maximumai is eltolódnak. Az alakíthatóság nagy mértékben csökken az 1 μm alatti szemcseméret tartományon (lásd 1.8. ábra).



1.7. ábra. Különböző szemcseméretű (a) alumínium és (b) acél húzóvizsgálatakor kapott feszültség-deformáció görbék [37].



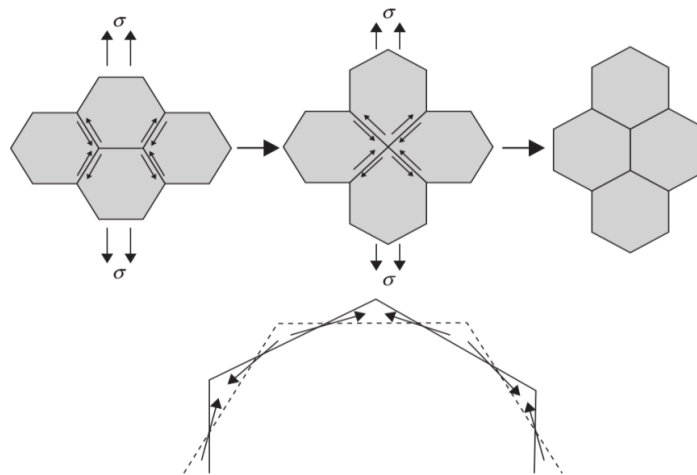
1.8. ábra. A folyáshatár és az alakíthatóság a szemcseméret függvényében közönséges tisztaságú alumínium (JIS-1100) esetén.

Vizsgáljuk meg az ultrafinom szemcsés anyagok alakíthatósági viselkedését általánosan. Az úgynevezett Considère-kritérium alapján a befűződés ott kezdődik mikor a folyásfeszültség nagyobb lesz az alakítási keményedés sebességénél ($d\sigma/d\varepsilon$). A Hall-Petch egyenlet alapján a szemcseméret csökkenésével nő a plasztikus deformációhoz szükséges feszültség, emellett az alakítási keményedés kis mértékű, ezért a kisebb szemcseméret rosszabb alakíthatóságot eredményez. UFG anyagok alakíthatóságának növelésére több lehetséges módszert dolgoztak ki [38]. Egyik

lehetséges megoldás, hogy mikrométeres nagyságú szemcséket juttatunk be az UFG mátrixba, azaz bimodális szemcseszerkezetet hozunk létre [39]. Deformáció hatására először a nagyobb szemcsékben nő a diszlokációk száma, ami az alakítási keményedés növekedését eredményezi, ezáltal nő az alakíthatóság. Megmutatták továbbá, hogy a nagyszögű szemcsehatárok arányának növelésével [40], valamint nanoméretű deformációs ikrek kialakításával is lehet javítani az alakíthatóságot [41]. Megjegyzem, hogy porkohászati módszerekkel előállított anyagokban a maradó porozitás és az oxidfázis jelenléte tovább ronthatja az alakíthatóságot. A pórusok a deformációs instabilitás forrásai lehetnek, míg az oxidrészecskék csökkentik a mátrix szemcséi közötti kötések erősségét, azáltal a repedésterjedés elleni ellenállását.

1.3.3. Deformációs mechanizmusok

A szemcseméret jelentős hatással van a deformációs mechanizmusokra is. Lapcentrált köbös fémek esetén például a szemcseméret csökkenésével felerősödik az ikresedés szerepe. Hexagonális kristályszerkezet esetén a megfigyelés pont ezzel ellentétes, azaz az ikresedés jelentősége csökken a szemcseszerkezet finomodásával. Emellett a szemcseméret csökkenésével egyre nagyobb lesz a szemcsehatárok relatív hányada, ezáltal a szemcsehatárokból lévő atomok száma. A diffúzió aktiválási energiája a szemcsehatárokból kisebb, ezáltal jóval gyorsabb, mint a rácson belül. Ezáltal felerősödik a szemcsehatárokból végbemenő deformációs mechanizmusoknak a hatása, mint például a szemcsehatármenti diffúzió által vezérelt szemcsehatárcsúszás. Az 1.9. ábra mutatja a szemcsehatárcsúszás folyamatát szematikusan az Ashby-Verrall modell alapján [42]. Külső feszültség hatására a szemcsék elcsúsznak egymáson. Amennyiben ez a szemcsék alakváltozása nélkül zajlana, akkor a határokból üregek és repedések keletkeznének. A folytonosságát az anyag szemcsehatár menti diffúzió által őrzi meg. A folyamat végére a szemcsék alakja megegyezik az eredetivel, mégis az elcsúszás és a diffúzió együttese az anyag 55%-os deformációjához vezet.



1.9. ábra. Az szemcsehatárcsúszás sematikus folyamatábrája az Ashby-Verrall modell alapján [32].

A deformációsebességnek jelentős hatása van a deformációs mechanizmusokra, mechanikai tulajdonságokra és a kialakuló mikroszerkezetre is. Általában a folyásfeszültség nő a deformációsebesség növekedésével, de ez nagyban függ a vizsgált anyagtól [43,44]. A legtöbb anyag esetén a folyásfeszültség ugrásszerűen nő $\sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ deformációsebesség fölött [45,46], ami a deformációs mechanizmus megváltozására utal, nevezetesen a diszlokációk mozgását nem elsősorban az akadályokon való (termikusan aktivált) átjutás kontrollálja, hanem a viszkózus diszlokációfékeződés [47]. Megjegyzem, hogy egyes források szerint nagy deformációsebesség esetén a termikusan aktivált mozgás és a viszkózus fékeződés egyszerre van jelen [48]. Más szerzők állításai szerint [49,50] még nagy sebességű deformációk esetén is az akadályokon való termikusan aktivált átjutás a diszlokációmozgást meghatározó mechanizmus. A megnövekedett folyásfeszültséget a diszlokációk gyorsabb keletkezése okozza, és a hirtelen megnövekedett diszlokációsűrűség keményíti az anyagot. Ultramagas sebességű deformációknál (10^6 s^{-1} fölött), mikor a diszlokációk sebessége megközelíti a közegbeli hangsebességet, akkor relativisztikus hatások növelik jelentősen a keménységet, ezáltal határt szabva a maximálisan elérhető deformáció sebességnek [51]. A deformációsebességnek jelentős hatása van a mikroszerkezetre [49,52]. A nagy sebességű deformáció hatására az anyagban nő a diszlokációsűrűség, valamint nanoikerhatárok kialakulásáról is beszámoltak [S9]. Hagyományos nagyszemcsés cinkben nagy deformációsebességű alakítás hatására jelentős szemcsefinomodás lépett fel, miközben ikresedést nem volt tapasztalható. Ebből és a textúra megváltozásából arra lehetett következtetni, hogy az alacsony deformációsebesség során fellépő

ikresedés szerepét nagyobb sebességeken átveszi a diszlokáció mozgás [53]. Alacsony deformációsebességek mellett az UFG és nanoszemcsés cinkben a deformáció diszlokációmozgás és szemcsehatár csúszás együttese révén valósul meg [54].

1.4. UFG fémek termikus stabilitása

Az ultrafinom szemcsés és nanoszemcsés anyagok felhasználásának szempontjából kiemelten fontos a mikroszerkezet stabilitása. A diszlokációk és szemcsehatárok, melyek nagy számban találhatók ezekben az anyagokban termikusan nem stabil rács hibák. Energetikailag kedvezőtlen a jelenlétük, ezért, ha lehetőség van rá, termikus aktiváció révén annihilálódnak. Természetesen ez nem kívánatos, hiszen a rács hibasűrűség csökkenésével az UFG anyagok különleges tulajdonságai is eltűnnek.

Tiszta ultrafinom szemcsés anyagok esetén megfigyelték, hogy akár a szobahőmérsékletű hevertetés alatt is jelentősen csökkenhet a rács hibasűrűség, úgynevezett önlágyulás következik be. Például könyöksajtólással alakított [5] nagy tisztaságú réz esetén 4 éves hevertetés csupán a vakanciakoncentráció csökkenését eredményezte (nem vezetett lágyuláshoz), míg HPT-vel deformált mintában jelentősebb változások léptek fel. A diszlokációsűrűség harmadára esett, a szemcse méret majdnem duplájára emelkedett, melynek eredményeképpen a keménység csökkent. Az ECAP és HPT eljárással készített minták termikus stabilitása közötti szignifikáns különbség abban keresendő, hogy a HPT során alkalmazott nagy hidrosztatikai nyomás gátolja a vakanciák mozgását. Ezáltal akadályozza diszlokációk annihilációs mechanizmusait, ami jelentős vakanciakoncentrációt és diszlokációsűrűséget eredményez. A nyomás megszűnése után a diffúzió felgyorsul, ezáltal elősegíti az éldiszlokációk mászását, így azok annihilációját is.

Alacsony rétegződési hibaenergiájú fémekben már nagyon kis mértékű szennyezésnek is jelentős hatása van a stabilitásra. Például könyöksajtolott ezüstben a tisztább (99,995%) mintában már néhány hónapos szobahőmérsékleti hevertetés során önlágyulás következett be. A szennyezettebb anyagban (99,99%) ugyanannyi idő alatt megújulás vagy újrakristályosodás csak elhanyagolható mértékben jelentkezett. Ennek magyarázata, hogy a szennyezők rács hibákra gyakorolt rögzítő hatása is kisebb a tisztább anyagban, valamint a tisztább anyagban nagyobb ikerhatár gyakoriság alakult

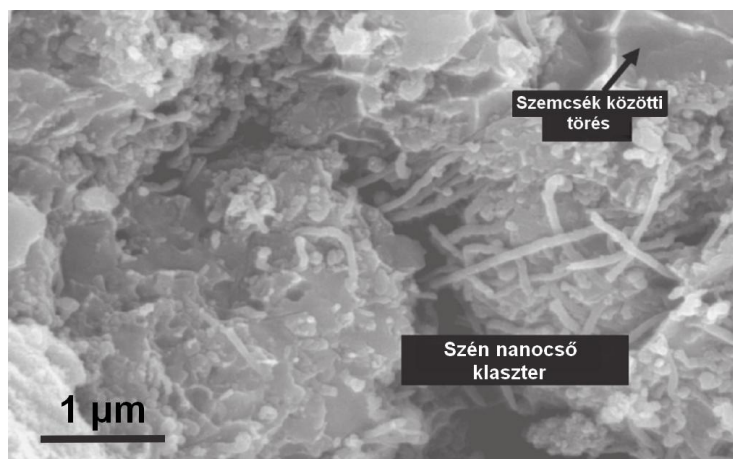
ki, és az erősen ikresedett tartományok nukleációs helyként funkcionálnak az újrakristályosodásban [55,56].

A magashőmérsékleti termikus stabilitás vizsgálatára a differenciális kalorimetriát (DSC) széles körben alkalmazzák [5,57,58]. SPD eljárásokkal előállított UFG fémek esetén a termogramokon legtöbbször egy exoterm csúcs figyelhető meg. A csúcs maximuma fűtési sebességtől, előállítási módszertől és anyagtól függ, de általában a $0,3-0,4 \cdot T_{olv}$ hőmérséklet tartományban található, ahol T_{olv} az olvadáspont (Kelvinben). A DSC csúcs az annihiláló rácshibák (vakanciák, diszlokációk, szemcsehatárok) következménye, tehát a megújulást és újrakristályosodást jelzi. Az exoterm csúcs maximumának a helye alacsonyabb hőmérsékletek felé csúszik, míg a felszabaduló hő nagysága növekszik (tehát a termikus stabilitás romlik) nagyobb diszlokációsűrűség és kisebb krisztallitméret esetén [5]. Ez a megfigyelés azzal magyarázható, hogy a rácshibák megnövelik a hibamentes szemcsék kialakulásának hajtóerejét, ezáltal az újrakristályosodás alacsonyabb hőmérsékleten is végbe tud menni. Utóbbi azt is jelenti, hogy az újrakristályosodás a nagyobb rácshibasűrűségű területeken fog megindulni először. Megjegyzem, hogy porkohászati eljárás során előállított UFG anyagok termikus stabilitása általában jobb, mint SPD módszerek esetén, ami a bennük található nagyobb szennyezőanyag koncentrációnak és az elkerülhetetlen oxidfázisnak köszönhető [59,60].

1.5. Fém mátrixú szén nanocső kompozitok általános jellemzői

A szén nanocsövek alkalmazása erősítő fázisként fém mátrixú kompozitokban az anyagtudomány viszonylag új és biztató területe [61–63]. A hatalmas Young-moduluszuk (\sim TPa), kiemelkedő szilárdságuk (\sim 40 GPa), nagy hossz/átmérő arányuk (100-1000), kitűnő kémiai és termikus stabilitásuk és kis sűrűségük ($1.5-2 \text{ g/cm}^3$) a szén nanocsöveket ideális adalékanyaggá teszi. Az elmúlt évtizedben több technológiát is kidolgoztak a fém mátrixú szén nanocső kompozitok előállítására. Ilyenek a porkohászati módszerek [64–69], olvasztás és megszilárdításos technikák [70–72], termikus szórás [73,74], elektrolitikus leválasztás [75]. A célja a különböző gyártási módszereknek egyaránt a szén nanocsövek homogén eloszlása a mátrixban, valamint a kémiai kötés erősítése a mátrix és szén nanocsövek között.

Fém mátrixú nanokompozitok esetén a Young-modulusz értéke lineárisan növekszik a szén nanocsövek térfogathányadának függvényében [64], valamint a szén nanocsövek rácshibák mozgására kifejtett gátló hatása miatt az anyag keménységét is növelik. Ezt a hatást csökkentheti a szén nanocsövek klaszteresedése, ami pórusok és repedések kialakulását eredményezi (lásd 1. 10. ábra).



1.10. ábra. Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel Al-szén nanocső kompozit töretfelületéről [74].

A klaszterek és pórusok szolgálhatnak a plasztikus instabilitás forrásaként, ami az alakíthatóság jelentős csökkenését is okozza. Ez a megállapítás is alátámasztja, hogy az ilyen típusú kompozitok gyártása során a szén nanocsövek homogén eloszlása elsődleges fontosságú. A legtöbb fém mátrixú-szén nanocső kompozit porkohászati eljárással készül [64–69,73,76–80]. A porkohászati módszerek általában őrléssel érik el az egyenletes eloszlást [64–66,69]. Az őrlés energiájának növelésével a nanocsövek, szétszóródása is növekszik [66], habár túl nagy energiánál a szerkezetük károsodhat [64]. Másik lehetséges, de bonyolultabb eljárás a szén nanocsövek eloszlására a felületük kezelése felületaktív anyagokkal [80]. A fém mátrixú szén nanocső kompozitok mechanikai tulajdonságai tovább javíthatók a mátrixanyag és a nanocsövek közötti kötés erősítésével. Chu és munkatársai [78] egy vékony átmeneti Cr_3C_2 réteg kialakításával tudtak jó kötést elérni a Cu-Cr mátrix és a nanocsövek között, ami mind a keménység mind a folyásfeszültség növekedését eredményezte. Cha és munkatársai [77] tiszta réz mátrixban javította a kötést molekuláris-szintű keverés (molecular-level mixing method) segítségével. A tiszta réz mátrixhoz képest a jobb határfelületi kötés a Cu-CNT kompozit Young moduluszában 170%, míg folyásfeszültségében lenyűgöző 300%-os növekedést okozott.

2. Kísérleti módszerek

Az ultrafinom szemcsés anyagok vizsgálata sokszor speciális eljárásokat és eszközöket követel. A következőkben a kutatásom során használt eljárások közül mutatok be néhányat, kitérve azoknak elméleti hátterére. Csak a nem szokványos módszereket ismertetem részletesen. A jobb érthetőség kedvéért a konvencionális vizsgálati technikákat (mikrokeménység mérést, transzmissziós elektronmikroszkópiát (TEM), visszaszórt elektrondiffrakciót (EBSD), stb.) az alkalmazásának helyén mutatom be. Doktori munkám jelentős részében röntgen vonalprofil analízist végeztem, ezért erről az ultrafinom szemcsés anyagokra egyébként is kiválóan alkalmazható módszerről részletekbe menő áttekintést adok.

2.1. Röntgen vonalprofil analízis (RVA)

A röntgensugárzás felfedezése óta eltelt több mint száz év alatt a röntgendiffrakció az anyagtudomány egyik legelterjedtebb, alapvető vizsgálati módszere lett. Szilárd testeken szóródó sugárzás leírásánál (kinematikus szóráselméletben) feltételezzük, hogy a szórás rugalmas, koherens és egyszeres. Megjegyzem, ha a szerkezeten belül szóródó hullámok amplitúdó- és fázisviszonyait is figyelembe vesszük, akkor a diffrakció dinamikai elméletéről beszélünk. Kinematikus esetben egy hibátlan, tökéletes ráccsal rendelkező, végtelenül nagy kiterjedésű kristály diffrakciós maximumai végtelenül éles Dirac-delta függvényekkel írhatók le, melyek helyét és egymáshoz viszonyított intenzitását a kristályszerkezet, valamint a kémiai összetétel határozza meg. A röntgen vonalprofil analízis a csúcsok alakját vizsgálja. A tökéletestől való bármilyen eltérés (azaz a mikroszerkezet), a csúcsok formájának megváltozásához vezet. Ezek a módosulások és a velük összefüggésbe hozható szerkezeti okok a következők lehetnek [81]:

- i) Eltolódás. Okozhatják hosszú távú belső feszültségek, rétegződési hibák, kémiai inhomogenitások.
- ii) Aszimmetria. Például belső feszültségek és kémiai heterogenitások eredménye lehet.

- iii) Kiszélesedés. Kis szemcseméret, diszlokációk, ikerhatárok, mikrofeszültségek, szemcse- és szubszemcsehatárok állhatnak a háttérben.

Természetesen az okok között csak néhány példát soroltam fel, a vonalprofil megváltozásának ennél több előidézője lehet, valamint egyes szerkezeti jellemzők (például egyes síkhibák) mind a négy eltérést okozhatják [82]. A vonalprofil analízis feladata, hogy a diffrakciós profilok alakjából meghatározza a mikroszerkezetet jellemző mennyiségeket. Ennek a vizsgálatnak hatalmas előnye, hogy a mérés technikailag egyszerű. Nem igényel különösebb mintaelőkészítést, valamint nagyságrendekkel nagyobb térfogatról ad információt, mint a hagyományos direkt vizsgálati módszerek, mint a transzmissziós, vagy pásztázó elektronmikroszkópia (SEM). Megjegyzem, hogy a felület kémiai, vagy elektrokémiai kezelése mérés előtt feltétlenül szükséges.

A következőkben részletesen bemutatom a vonalprofil analízis elméleti alapjait és a vizsgálataimnál használt kiértékelő módszert, a Konvolúciós Teljes Profil Illesztést.

A már bevezetett kinematikus szóráselmélet alapján az intenzitásprofil felírható a szemcseméretből (I^S), a rácsdeformációból (I^D), a síkhibákból (I^{PF}) és a diffraktométerre jellemző instrumentális szélesedésből (I^{Inst}) származó intenzitásprofilok konvolúciójaként [83–85] :

$$I = I^S * I^D * I^{PF} * I^{Inst}, \quad (2.1)$$

ahol a '*' művelet a konvolúciót jelöli, nem tévesztendő össze az egyszerű szorzással. A (2.1) egyenletből következik, hogy az intenzitásprofilhoz tartozó Fourier-együtthatók (A) számíthatók, mint a méret (A^S), a deformáció (A^D), a síkhibák (A^{PF}) és az instrumentális (A^{Inst}) profilok Fourier-együtthatóinak szorzata:

$$A(L) = A^S(L) \cdot A^D(L) \cdot A^{PF}(L) \cdot A^{Inst}(L), \quad (2.2)$$

ahol L változó a Fourier-hossz, mely definíció szerint:

$$L = \frac{n\lambda}{2(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}, \quad (2.3)$$

ahol λ a röntgensugárzás hullámhossza, θ_1 és θ_2 a két diffrakciós szög, amik között az adott vonalprofilot vizsgáljuk.

2.1.1. A szemcseméret által okozott vonalszélesedés

A mérethatás leírásához vegyük az adott csúcsba intenzitást adó krisztallitokat. Ezeket vágjuk fel infinitezimálisan kicsi keresztmetszetű oszlopokra a diffrakciós vektorral párhuzamosan. Mivel adott hkl indexű csúcs esetén a (hkl) Miller-indexű rácssíkokra a diffrakciós vektor merőleges, így az oszlopok ezekre is merőlegesek lesznek. Az eljárás szerint kapott oszlopméret eloszlás sűrűségfüggvénye legyen $p(t)$. Ezek után megadható a méret profil Fourier-együtthatója a következő összefüggéssel:

$$A^S(L) = \frac{1}{\langle t \rangle_{area}} \int_L^\infty (t - L)p(t)dt , \quad (2.4)$$

ahol $\langle t \rangle_{area}$ a reflektáló szemcsék összterfogatának és a diffrakciós vektorra merőleges felületre vett kétdimenziós vetületének hányadosa, ami a szemcse átlagos oszlophosszának tekinthető. A $p(t)dt$ kifejezés azoknak az oszlopoknak a relatív hányadát adja, melyek hossza t és $t + dt$ közé esik. Fontos kihangsúlyozni, hogy a hkl indexű intenzitásprofil szélességét a csúcsba reflektáló szemcsék (hkl) Miller-indexű síkjaira merőleges mérete befolyásolja. A (2.4) egyenletben szereplő $p(t)$ tényezőt, azaz oszlopméret eloszlás sűrűségfüggvényét, adott szemcsealak és szemcseméret eloszlás esetén meghatározhatjuk a következő egyenlet szerint:

$$p(t) = N \int_0^\infty h(t, x)f(x)dx , \quad (2.5)$$

ahol N egy normálási tényező, $h(t, x)$ azoknak az oszlopoknak a relatív száma az x átmérőjű szemcsében, amelyeknek hossza t és $t + dt$ közé esik, $f(x)$ a szemcseméret-eloszlás sűrűségfüggvénye. Több lehetséges eloszlás is létezik, mely leírhatja a szemcsék méretét (Gauss, avagy normális, Lorentz, lognormális, stb.). A profilok kiértékelése során gömb alakú szemcséket és lognormális szemcseméret eloszlást feltételeztem (ez a feltevés közvetlen anyagvizsgálati módszerek (TEM, SEM) tanulságai szerint megfelelő pontosságú). Ebben az esetben fennáll:

$$h(x, t) = \frac{2t}{x^2} , \quad (2.6)$$

valamint

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{x} \exp \left\{ -\frac{\left[\ln \left(\frac{x}{m} \right) \right]^2}{2\sigma^2} \right\}. \quad (2.7)$$

Ha a (2.6) és (2.7) egyenleteket behelyettesítjük a (2.5) formulába, majd a (2.4) egyenletbe, és felhasználjuk az $erfc(x)$ komplementer hibafüggvényt, mely definíció szerint a következő:

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt, \quad (2.8)$$

akkor megkapjuk a mérethatás Fourier-együtthatóit:

$$\begin{aligned} A^S(L) = & \frac{1}{2} erfc \left[\frac{\ln \left(\frac{|L|}{m} \right)}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{3\sqrt{2}}{2} \sigma \right] - \frac{3}{4m \exp(8,125\sigma^2)} |L| erfc \left[\frac{\ln \left(\frac{|L|}{m} \right)}{\sqrt{2}\sigma} - \sqrt{2}\sigma \right] \\ & + \frac{3}{4m^3 \exp(10,125\sigma^2)} |L|^3 erfc \left[\frac{\ln \left(\frac{|L|}{m} \right)}{\sqrt{2}\sigma} \right]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Az imént megadott összefüggés bonyolult, ugyanakkor lényeges azt látni, hogy az A^S Fourier-együtthatók csak az eloszlásra jellemző m -nek (szemcseméret eloszlás mediánjának) és σ -nak (szemcseméret eloszlás szórásának) függvénye, nem függ a hkl Miller indexektől (rendfüggetlen), valamint, hogy minél kisebb a szemcseméret, annál szélesebbek a csúcsok. Megjegyzem, hogy ha a szemcsék alakja nagyon eltér a gömbtől, akkor a vonalszélesítő hatásuk rendfüggő lesz [86–88]. Ezt forgási ellipszoid alakú szemcsék feltételezésével lehet kezelni [89,90]. Ebben az esetben a méret szélesesítő hatását a hkl Miller indexek, valamint az ellipszoid forgástengelye és a diffrakciós vektor által bezárt szög határozza meg.

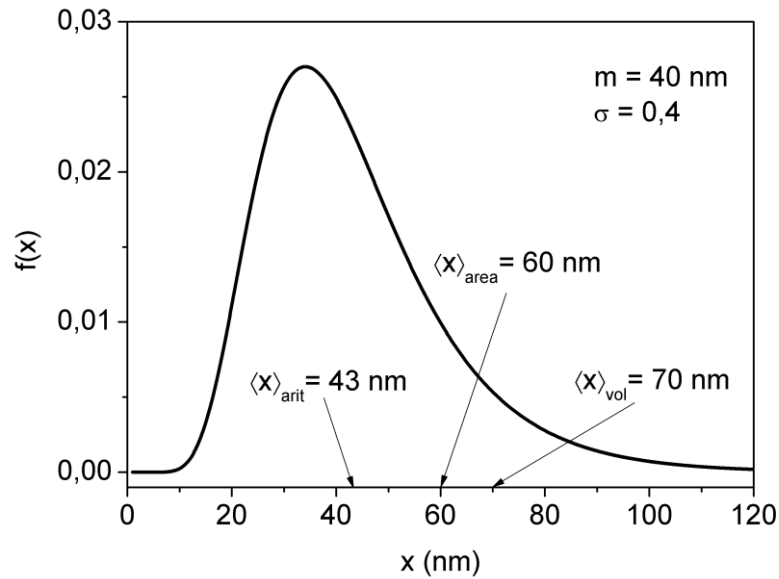
Megjegyzem, hogy általában nem az m és σ mennyiségek együttes megadásával szemléltetjük a szemcseméretet, hanem azokból származtatott átlagos értékekkel, úgymint a szemcseátmérők számtani közepe ($\langle x \rangle_{arit}$) felülettel súlyozott ($\langle x \rangle_{area}$), avagy térfogattal súlyozott ($\langle x \rangle_{vol}$) átlaga, melyek definíció szerint a következők:

$$\langle x \rangle_{arit} = \int_0^{\infty} x f(x) dx = m \exp(0,5\sigma^2), \quad (2.10)$$

$$\langle x \rangle_{area} = \frac{\int_0^{\infty} x^3 \pi f(x) dx}{\int_0^{\infty} x^2 \pi f(x) dx} = m \exp(2,5\sigma^2), \quad (2.11)$$

$$\langle x \rangle_{area} = \frac{\int_0^{\infty} x^4 \pi f(x) dx}{\int_0^{\infty} x^3 \pi f(x) dx} = m \exp(3,5\sigma^2). \quad (2.12)$$

A 2.1. ábra egy szimulált lognormális szemcseméret eloszlást mutat, melyben jelölve vannak az egyes súlyozott közepek.



2.1. ábra. Lognormális szemcseméret (x) eloszlás sűrűségfüggvénye ($f(x)$). Az ábrán jelölve van a szemcseméret számtani közepe ($\langle x \rangle_{arit}$) felülettel súlyozott ($\langle x \rangle_{area}$), és térfogattal súlyozott ($\langle x \rangle_{vol}$) átlaga.

2.1.2. Rácsdeformációk által okozott vonalszélesedés

A „deformációs” (A^D) profilok Fourier-együtthatói a következő közelítő formulával adhatók meg [91]:

$$A^D(g, L) = \exp(-2\pi^2 L^2 g^2 \langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle), \quad (2.13)$$

ahol g a diffrakciós vektor abszolút értéke, $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$ pedig a diffrakciós vektor irányú deformáció négyzetének átlaga (az alsó indexben lévő L és g azt jelenti, hogy mindkét mennyiség függvénye). Az $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$ mennyiséghez kapcsolódó szemléletes kép a

következő: A tökéletes kristályrácsban szabályosan elhelyezkedő atomok közül vegyünk kettőt, melyek távolsága L és az őket összekötő egyenes a diffrakciós g vektorral párhuzamos. Deformáljuk a kristályt, ekkor a két pont elmozdul. Most vegyük az új helyzetüket összekötő szakasz g vektorral párhuzamos vetületét, ennek értéke legyen L' . Ekkor adott helyen a rácsdeformációra jellemző értéket úgy kapjuk, hogy az $L-L'$ különbséget elosztjuk L -lel. Ha ezeket a hányadosokat négyzetre emeljük és kiátlagoljuk az adott hkl csúcsba intenzitást adó térfogatban, akkor kapjuk $\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle$ értékét. Az eljárásból, valamint a (2.13) egyenletből következik, hogy a deformációs kiszélesedést a diffraktáló szemcsékben a (hkl) Miller indexű síkokra merőleges deformáció szabja meg. Minél nagyobb a deformáció, annál nagyobb lesz a vonalkiszélesedés.

A rácsdeformációk hátterében általában rácshibák állnak. A rácshibákat annak függvényében, hogy térben hány irányban okoznak hosszú távú rendezetlenséget, négy csoportba szokták sorolni: ponthibák, vonalhibák, síkbeli hibák és térfogati hibák. Ponthibák deformációs tere viszonylag rövidtávú, hiszen a hibától mért távolság (r) köbének reciprokával arányos ($\sim r^{-3}$, diszlokációk esetén ez $\sim r^{-1}$). Ezért a ponthibák diffrakciója, az úgynevezett Huang-szórás, a csúcsok közelébe nem ad jelentős járulékot, a diffúz hátteret növeli. Megjegyzem, hogy ez lehetőséget ad (más módszerrel kiegészítve (DSC, vagy maradó elektromos ellenállás mérés)) a vakancia-koncentráció meghatározására röntgen diffrakcióból [58,92]. Tehát mivel a ponthibák a csúcsok közelébe nem adnak lényeges járulékot, így nem okoznak mérhető vonalszélesedést. A síkhibák vonalszélesítő hatása jelentős lehet, de azt egy külön Fourier-komponenssel vesszük figyelembe. A legjelentősebb hatása a diszlokációknak van, a következőkben ennek a hibának a szélesítő hatásával foglalkozok részletesebben.

Ha feltételezzük, hogy a deformációt csak diszlokációk okozzák, akkor a deformációnégyzet átlaga:

$$\langle \varepsilon_{g,L}^2 \rangle = \frac{b^2}{4\pi} \rho C w \left(\frac{L}{R_e^*} \right), \quad (2.14)$$

ahol b a Burgers-vektor abszolút értéke, ρ a diszlokációsűrűség, C a diszlokáció kontraszt faktor (részletesen később), és az $w(L/R_e^*)$ függvény (úgynevezett Wilkens-függvény) explicit formája bonyolult, a képlet az irodalomjegyzék [93] publikációjában megtalálható. R_e^* a diszlokációk effektív külső levágási sugara, mely megmutatja, hogy

a diszlokáció deformációs tere a magjától számítva milyen távol lesz elhanyagolható. Az energia minimalizálása miatt az egyirányú Burgers-vektorral rendelkező diszlokációk előszeretettel rendeződnek kisszögű szemcsehatárokba, az ellentétesek dipólokba. Ekkor leárnyékolják egymás deformációs terét, így R_e^* értéke kisebb lesz. Az árnyékoltság mértékének leírására bevezethetjük a következő összefüggés alapján definiált:

$$M^* = R_e^* \sqrt{\rho} \quad (2.15)$$

diszlokáció elrendeződési paramétert. A diszlokációk rendeződése során minél inkább leárnyékolják egymást M^* értéke annál kisebb lesz.

Nagyon fontos tulajdonsága a diszlokációk deformációs terének az anizotrópia. Ennek következtében a diffrakciós csúcsokra kifejtett szélesítő hatása is irányfüggő, azaz ugyanaz a diszlokáció szerkezet eltérő mértékben növeli a különböző hkl indexű reflexiók szélességét. Ezt nevezzük deformációs anizotrópiának és hatását a (2.14) egyenletben a C kontraszt faktorra vesszük figyelembe. Az anizotrópia bonyolítja a deformáció leírását, de ugyanakkor hasznos is, hiszen ennek segítségével szétválasztható a szemcseméret rendfüggetlen és a diszlokációk rendfüggő hatása. C függ a diszlokáció Burgers- és vonalvektorának egymáshoz és a diffrakciós vektorhoz viszonyított állásától. Textúramentes, polikristályos minta esetén a különböző irányú diszlokációk vonalszélesítő hatása kiátlagolódik. Ekkor az úgynevezett átlagos diszlokáció kontraszt faktor \bar{C} használható [94]. \bar{C} számítása függ a kristályszerkezettől. Köbös szerkezet esetén:

$$\bar{C}_{hkl} = \bar{C}_{h00}(1 - qH^2), \quad (2.16)$$

ahol hkl a diffrakciós csúcs indexei, q a diszlokáció él/csavar jellegétől függ és

$$H^2 = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \quad (2.17)$$

Hexagonális kristályszerkezet esetén [95]:

$$\bar{C}_{hkl} = \bar{C}_{hko}(1 + q_1 + q_2x^2), \quad (2.18)$$

az egyenletben

$$x = \frac{2}{3} \left(\frac{l}{ga} \right)^2, \quad (2.19)$$

ahol a a hexagonális bázissíkbeli rácsparaméter, q_1 és q_2 az anyagban lévő diszlokációk típusától és azok arányától függ. A (2.16) és (2.19) képletekben szereplő \bar{C}_{h00} és \bar{C}_{hko} átlagos diszlokáció kontraszt faktorok kiszámíthatóak a kristály rugalmas állandóinak és a diszlokáció csúszási rendszerek ismeretében, amit egy erre írt program is segít [96].

2.1.3. Síkhibák hatása a röntgendiffrakciós csúcsok szélesedésére

A mérethez és deformációhoz hasonlóan a rétegződési hibák hatását is érdemes vizsgálni a vonalprofil alakjára, ugyanis a mikroszerkezet fontos, több esetben meghatározó elemei. Ikerhatárok alacsony energiájuk miatt könnyen keletkeznek kristálynövesztéskor (például elektrolitikus leválasztás során). Alacsony rétegződési hibaenergiájú fémekben a deformációs ikresedés meghatározó szerepet játszhat a plasztikus alakváltozásban [97]. De más anyagokban is jelentőssé válhat, amennyiben a diszlokációmozgás akadályoztatva van [84]. Hexagonális fémekben és ötvözetekben a bazális síkon történő diszlokáció csúszás mellett az ikresedés rendkívül fontos a képlékeny alakváltozás során. A pordiffrakciós profil különböző módon szélesedő és eltolódó alreflexiók súlyozott összegeként írható le. Minden alreflexió Lorentz-görbe alakú, kivéve melyek hkl indexeinek összege hárommal osztható. Az utóbbiak Dirac-delta függvények. Ezek alapján (a (2.1) egyenletben bevezetett) síkhibákból származó intenzitásprofil felírható, mint [82,98]:

$$I_{hkl}^{PF}(g) = w_\delta I_{hkl}^\delta(g) + \sum_{j=1}^N w_j I_{hkl}^j(g), \quad (2.20)$$

ahol $I_{hkl}^\delta(g)$ a hkl indexű profil Dirac-delta jellegű komponenseit jelenti, w_δ ennek a komponensnek a súlyfaktora, $I_{hkl}^j(g)$ az N darab szélesedő alreflexió közül a j -ediket jelöli, melynek súlyfaktora w_j . A w_j súlyfaktorok az adott reflexió multiplicitásából adódnak. $I_{hkl}^j(g)$ alreflexiók szélesedésének (FWHM), eltolódásának (Shift) és asszimetriájának (Asym) síkhibasűrűség függését ötödfokú polinomokkal írhatjuk le:

$$FWHM_{hkl}^j(\beta) = \sum_{n=1}^5 a_n^{(j,hkl)} \beta^n, \quad (2.21)$$

$$Shift_{hkl}^j(\beta) = \sum_{n=1}^5 b_n^{(j,hkl)} \beta^n, \quad (2.22)$$

$$Asym_{hkl}^j(\beta) = \sum_{n=1}^5 c_n^{(j,hkl)} \beta^n, \quad (2.23)$$

ahol β a rétegződési hiba relatív gyakoriság (valószínűség), $a_n^{(j,hkl)}$, $b_n^{(j,hkl)}$ és $c_n^{(j,hkl)}$ a szélesedést, eltolódást és az aszimmetriát leíró polinomok együtthatói.

2.1.4. Röntgen vonalprofil analízis kiértékelő módszerei

Annak érdekében, hogy kvantitatív információkhoz jussunk a vonalprofilokból, ahhoz az előző fejezetekben bemutatott elméleti modellekből számított függvényeket össze kell hasonlítani a mért csúcsokkal. Ilyen klasszikusnak számító módszer a Warren-Averbach eljárás [99,100], vagy annak finomított formája a módosított Warren-Averbach eljárás [101,102]. További régóta használt technika a Williamson-Hall [103] és annak továbbfejlesztett típusa a módosított Williamson-Hall eljárás [102]. A számítástechnika fejlődésével előtérbe kerültek azok a módszerek, melyek a teljes vonalprofilra illesztenek az elméleti modellből számolt görbéket. Két ismert és széles körben használt fajtája a „Whole Powder Pattern Modeling (WPPM)” [86] és a Konvolúciós Teljes Profil Illesztés (Convolutional Multiple Whole Profile fitting, CMWP) [89,104]. Kutatásaim során én a CMWP módszert használtam, ezért a következőkben ezt ismertetem részletesen.

2.1.5. Mikroszerkezet meghatározás Konvolúciós Teljes Profil Illesztéssel

A klasszikus módszerek hiányossága az, hogy csak a félértékszélességgel jellemzik az egyes csúcsokat. A teljes profil illesztésen alapuló eljárások ezzel szemben a reflexió teljes alakját veszik figyelembe, mely sokkal pontosabb és részletesebb elemzést tesz lehetővé. Egy ilyen módszer az ELTE Anyagfizikai Tanszékén kifejlesztett Konvolúciós Teljes Profil Illesztés, továbbiakban az angol neve alapján CMWP. A CMWP eljárás során az elméleti függvényeket a mikroszerkezet egy modellje alapján számoljuk, melyben feltételezzük, hogy a szemcsék gömb alakúak és lognormális a méret eloszlásuk, továbbá, hogy a rácsdeformációt a diszlokációk és a rétegződési hibák

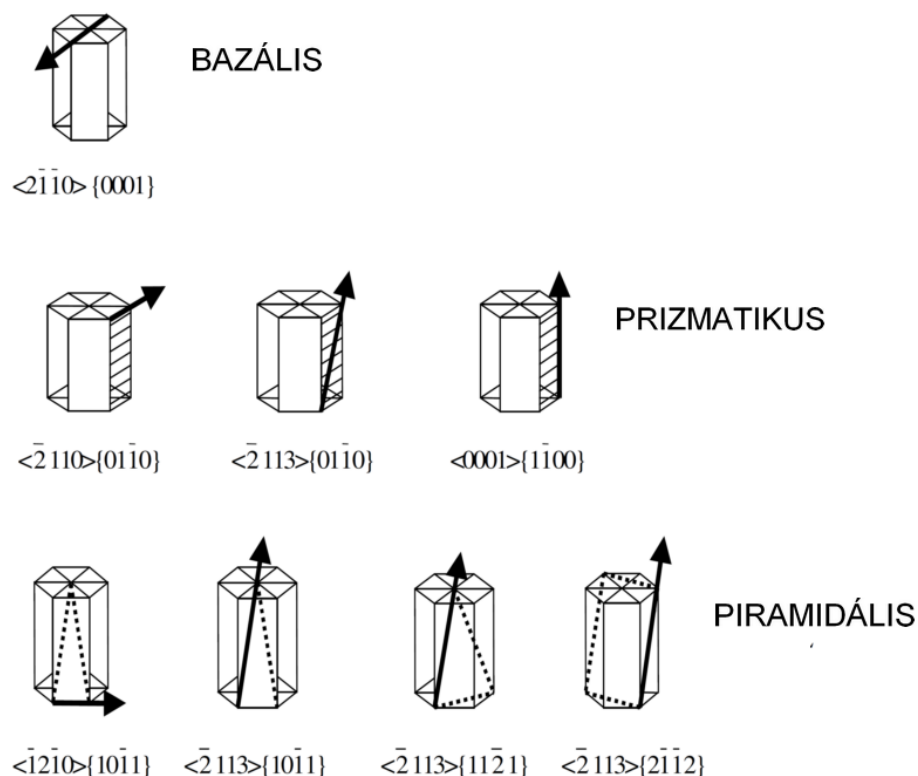
okozzák. Ezt követően a 2.1.1, 2.1.2 és 2.1.3. fejezetekben bevezetett elmélet alapján számítjuk az elméleti profilok Fourier-transzformáltját, melyet meg kell szorozni a berendezéstől származó „instrumentális” profil Fourier-transzformáltjával (az instrumentális profil nagy szemcsés, rendkívül alacsony rácshiba sűrűségű anyagon (pl. LaB_6) mérhető meg). A program az általunk kijelölt háttérhez hozzáadja a számított elméleti függvényt (ami a Fourier-transzformáltak szorzatának inverz Fourier-transzformációjaként kapható), majd ezt az elméleti görbét illeszti a mért diffraktogramhoz. Ez azt jelenti, hogy a mért és számolt diffraktogram intenzitáskülönbségének négyzetösszegét csökkenti. Amint két egymást követő iteráció során a különbség relatív változása egy általunk beállított érték alá csökken, akkor az illesztés leáll. A módszerből nyert mikroszerkezeti paraméterek a következők:

- i) a szemcseméret eloszlás középértéke (m)
- ii) a szemcseméret eloszlás szórása (σ)
- iii) diszlokációsűrűség, azaz a térfogategységre jutó diszlokációvonalak hossza (ρ)
- iv) diszlokációk effektív külső levágási sugara (R_e^*)
- v) rétegződési hiba valószínűség (β)
- vi) diszlokációk típusára jellemző paraméter (q , vagy q_1 és q_2)

Az általam vizsgált anyagokban a rétegződési hibák közül az ikerhatárok fordulnak elő leggyakrabban, ezért azoknak a valószínűségét szoktam kiértékelni. Az ikerhatár valószínűség definíció szerint az adott kristálysíkok között az ikrek relatív gyakorisága. Például lapcentrált köbös (fcc) szerkezetű anyag esetén az $\{111\}$ rácssíkok között az ikerhatárok relatív száma.

Ahogy korábban már említettem (lásd 2.1.3. fejezet), köbös kristálynál a q , hatszögesnél a q_1 és q_2 paraméter mutatja a diszlokációk típusát. Köbös szerkezet esetén, mivel a diszlokáció energiája a Burgers-vektor négyzetével skálázik, ezért a legrövidebb lehetséges rácsvektor lesz a legtöbb diszlokációnak a Burgers-vektora. Lapcentrált esetben ez az $1/2 \langle 110 \rangle$ vektor, tércentrált köbös (bcc) anyagoknál az $1/2 \langle 111 \rangle$ vektor lesz. Mivel a Burgers-vektor és a diszlokáció vonalvektora által bezárt szög határozza meg q értékét, melynek minimális az értéke tiszta él és maximális tiszta csavar diszlokáció esetén, ezért összességében a q paraméterből a diszlokációk él, illetve csavar jellegére lehet következtetni.

Hexagonális kristályszerkezetben bonyolultabb a helyzet, hiszen tizenegy diszlokáció csúszási rendszer van. A Burgers-vektoruk alapján három csoportba oszthatjuk őket: $b_1 = \langle \bar{2}110 \rangle$ ($\langle a \rangle$ típusú), $b_2 = \langle 0001 \rangle$ ($\langle c \rangle$ típusú) és $b_3 = \langle \bar{2}113 \rangle$ ($\langle c + a \rangle$ típusú). A csúszás három különböző síkon történhet: bazális, prizmatikus és piramidális síkon (lásd 2.2. ábra). Az $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ és $\langle c + a \rangle$ csoportba 4, 2 illetve 5 csúszási rendszer tartozik. Megjegyzem, hogy a 2.2. ábrán a három különböző Burgers-vektorhoz tartozó csavardiszlokáció nincs jelölve, mert azoknak nincs meghatározott csúszósíkja.



2.2. ábra. Éldiszlokációk csúszási rendszerei hexagonális kristályban.

A vonalprofil analízisből meghatározott $q_1^{(m)}$ és $q_2^{(m)}$ paraméterekből kiszámítható, hogy a diszlokációk milyen arányban oszlanak meg a három Burgers-vektor populáció között. Elsőként az anyag rugalmas állandóinak segítségével ki kell számolni a \bar{C}_{hk0} , q_1 és q_2 értékét minden csúszási rendszer esetén (vagy megtalálható készen táblázatos formában az irodalomjegyzék [105] publikációjában). Ezt követően mindegyik csoportból kiválasztunk néhány csúszási rendszert. Majd mindegyik csoportra kiszámoljuk az elméleti $\bar{C}_{hk0}q_1$ és a $\bar{C}_{hk0}q_2$ szorzatok átlagát. Így a három diszlokáció Burgers-vektor csoport részarányát a következő egyenletrendszer megoldása adja:

$$q_1^{(m)} = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^3 h_i b_i^2 (\overline{\bar{C}_{hk0}q_1})_i, \quad (2.24)$$

$$q_2^{(m)} = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^3 h_i b_i^2 (\overline{\bar{C}_{hk0}q_2})_i, \quad (2.25)$$

és

$$\sum_{i=1}^3 h_i = 1, \quad (2.26)$$

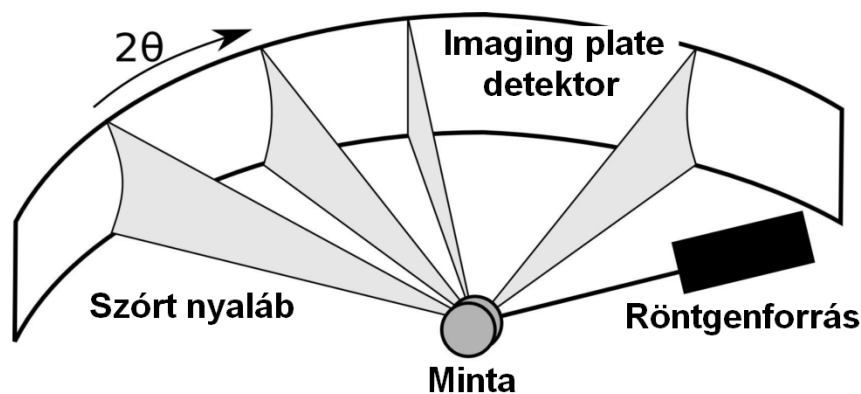
ahol $(\overline{\bar{C}_{hk0}q_1})_i$ és $(\overline{\bar{C}_{hk0}q_2})_i$ értékeket az i -edik Burgers-vektor csoportra történő átlagolással kapjuk és

$$P = \sum_{i=1}^3 h_i b_i^2 (\overline{\bar{C}_{hk0}})_i. \quad (2.27)$$

A három h_i érték adja meg a különböző Burgers-vektor típusok részarányát. Az összes lehetséges csúszási rendszer kombinációjára meg kell oldanunk a (2.24-2.27) egyenletrendszert (1395 lehetőség). Természetesen h_i -re negatív értékek is kijöhetnek, aminek nincs fizikai értelme. De ha a súlyfaktorok mindegyike pozitív, akkor azokból a megoldásokból megállapítható az egyes Burgers-vektor típusok részaránya és az anyagban található csúszási rendszerek fajtái is.

2.1.6. Kísérleti elrendezés

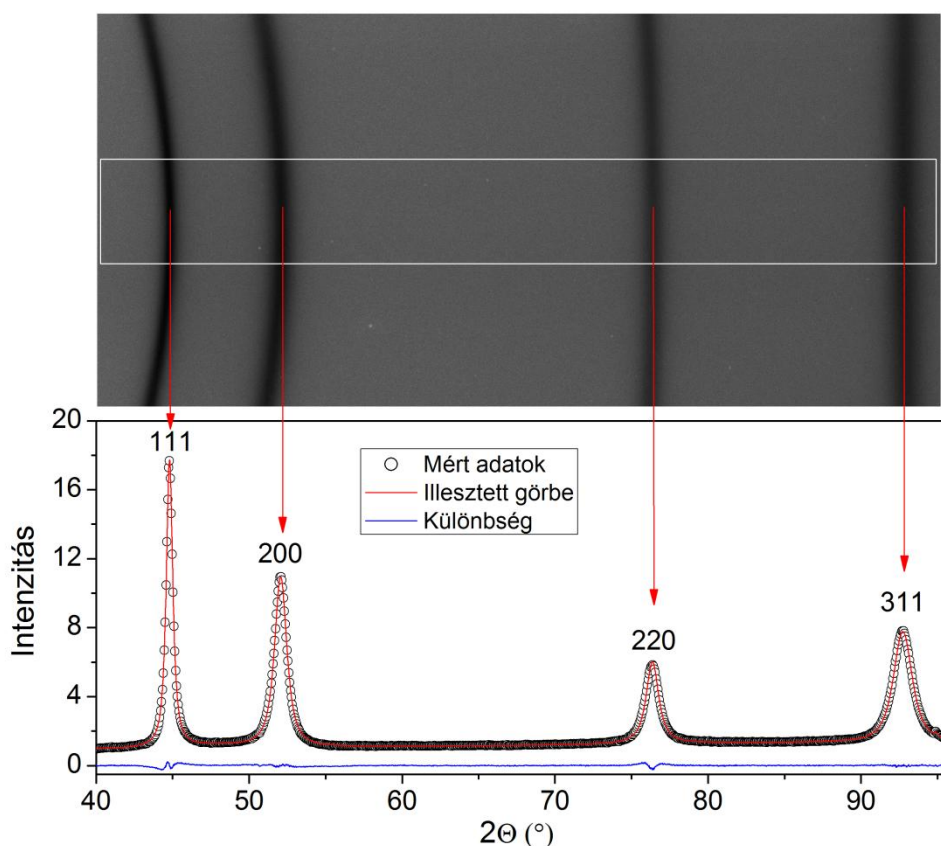
A röntgendiffrakciós vizsgálatokat nagyfelbontású forgóanódos diffraktométerrel készítettem (Nonius, FR 591). A diffraktométernek nagyon kicsi az instrumentális profil szélessége, amit nagyon keskeny (200 μm széles) párhuzamos nyaláb előállításával értünk el. Az instrumentális szélesedés csökkenése megnöveli a szemcseméret mérésének felső határát (800 nm) és a diszlokációsűrűség meghatározásának alsó határát (10^{13} m^{-2}). Azonban az intenzitás csökkenése miatt a forrásnak nagyobb fényességűnek kell lennie, mint a hagyományos sugárforrásoknál. Megjegyzem, hogy egy megfelelően intenzív diffraktogram elkészítése így is egy-két nap. Az elrendezés másik tulajdonsága a jó felbontóképessége, amit a nagy minta-detektor távolság és jó felbontású detektor eredményez. Nagy felbontásra azért van szükség, hogy a diffrakciós csúcsokban megfelelő mennyiségű pont legyen.



2.3. ábra. A röntgendiffrakciós vizsgálatok kísérleti elrendezése.

A diffraktométer sugárzása monokromatikus. A forrásból kilépő nyalábot a kollimátor párhuzamossá teszi, majd egy résen keresztül a monokromátorházba jut. A monokromátor egy megfelelően orientált Ge egykristály, ami jelen esetben csak a $\text{CuK}\alpha_1$ sugárzást engedi át, jól definiált $\lambda = 0,15406$ nm hullámhosszal. A mérési elrendezést a 2.3 sematikus ábra mutatja.

Polikristályos minta esetén egy adott hkl indexű síkseregről a sugárzás egy kúp palástja mentén szóródik. A sugárzást kétdimenziós síkdetektorokkal, ún. „Imaging Plate”-ekkel (IP) fogtuk fel, melyek pixelmérete $50\ \mu\text{m}$. Az IP-kről a beütésszámot egy speciális szkennel segítségével olvassuk ki. (Az imaging plate hajlékony hordozóra felvitt $\text{BaFBr}(\text{Eu}^{2+})$ réteg. A sugárzás az Eu^{2+} -t ionizálja, a keltett elektronok pedig befogódnak a réteg színcentrumain. Kiolvasáskor lézerrel letapogatva a réteg látható fényt emittál). A kúp és a síkdetektor metszete egy körív, ami a hkl reflexiónak megfelelő Debye-Scherrer gyűrű része. Példaként egy IP kép látható 2.4. ábra felső részén: minél nagyobb a beütésszám, annál sötétebb a kép. A diffraktogram elkészítéséhez a kiolvasott intenzitást össze kell integrálni a Debye-Scherrer gyűrűk mentén. Mivel az instrumentális szélesedés nő a középvonaltól mért távolsággal, ezért az integrálást a 2.4. ábrán látható fehér négyzetben belül a görbületet követve hajtottam végre. A vonalprofilok kiértékelését az előző fejezetben bemutatott CMWP módszerrel végeztem. A 2.4. ábra alsó részén a mért diffraktogramra illesztett elméleti görbe (piros vonal) is látható, az illeszkedés jószágát jól mutatja, hogy a különbségi görbe (kék vonal) alig különbözik a nullától.

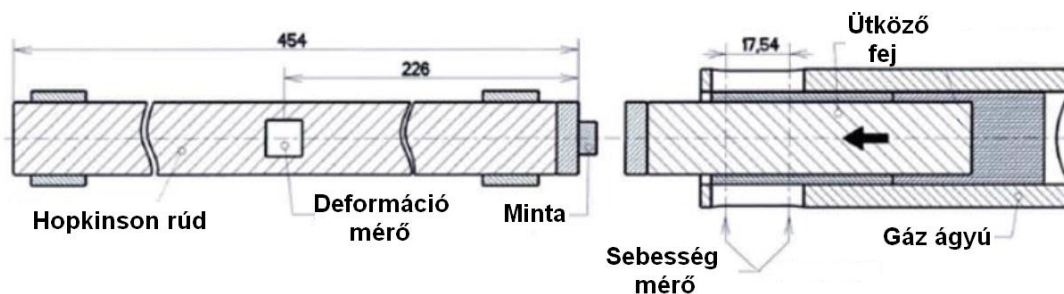


2.4. ábra. Egy „Imaging Plate” kép és a belőle meghatározható diffraktogram. A kép egy elektrolitikus leválasztással készült nikkel mintáról készült. Az alsó ábra mutatja a CMWP illesztés eredményét is.

2.2. DIHPB teszt

Nagy deformációsebességű összenyomás elvégzésére több módszert dolgoztak ki. Ezek során egy nagy tömegű testet ejtenek az anyagra, vagy egy ütközőfejet lőnek rá a mintára. Csak az érzékeltesítés kedvéért az ejtési módszernél (dynamic drop mass bench test [106]) egy 45 kg tömegű üllő esik majdnem szabadon 5,5 m magasságból, így becsapódáskor a mozgási energiája körülbelül 2,5 kJ (ennyi energia nyelődik el a minta képlékeny deformációja során). Saját méréseimhez az úgynevezett közvetlen ütközéses Hopkinson nyomórúd tesztet használtam [46]. Az angol elnevezése nyomán (direct impact Hopkinson pressure bar test) DIHPB néven fogok hivatkozni rá. A DIHPB eljárás során a henger alakú mintákat rárakják a „Hopkinson rúd” (HR) nevű eszközre, majd erre lőnek rá egy nagy sebességű ütközőfejet. A kísérleti elrendezés a 2.5. ábrán

látható. Az ütközés sebessége 5 és 100 ms⁻¹ között szabályozható. A Hopkinson rúd és az ütközőfej is nagy keménységű wolfram ötvözetből készült, melyek henger alakúak, átmérőjük 20 mm, sűrűségük 17,5 gcm⁻³, valamint a folyásfeszültségük 1500 MPa.



2.5. ábra. A DIHPB berendezés. Az ábrán látható számok milliméter egységben értendők.

Az eszközzel elért valódi deformáció az ütközés irányában (az úgynevezett tengelyirányú deformáció) a következő egyenlet alapján számítható:

$$\varepsilon(t) = \ln(1 + \varepsilon_n(t)) = \ln\left(1 + \left(\frac{vt}{h_0} - \frac{C_0}{h_0} \int_0^t \varepsilon_T(\tau) d\tau\right)\right), \quad (2.28)$$

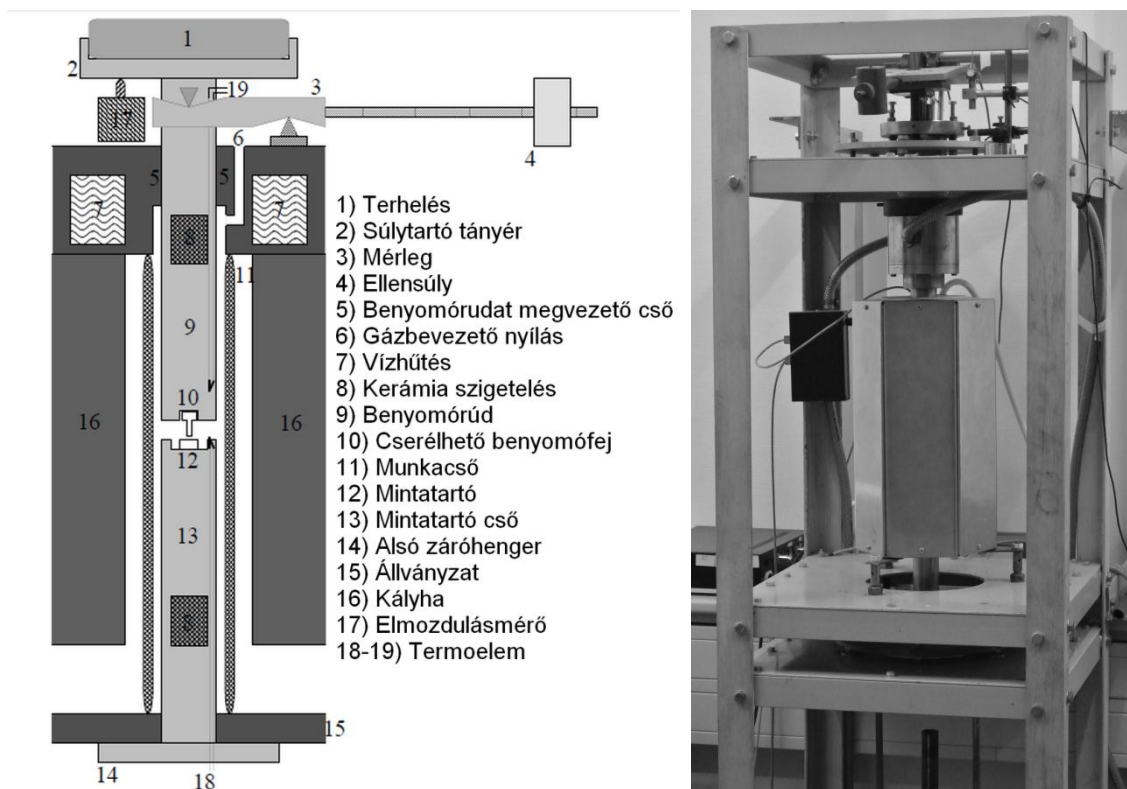
ahol ε_n a tengelyirányú mérnöki deformáció, h_0 a minta kezdeti magassága, C_0 a Hopkinson rúd anyagában a hangsebesség, v az ütközési sebesség, t az idő és ε_T a HR rugalmas deformációja, melyet a DIHPB eszköz belsejében elhelyezett mérőeszköz detektál. A tengelyirányú valódi feszültség (σ_x) meghatározható a következő összefüggés szerint:

$$\sigma_x(t) = \sigma_n(t)(1 + \varepsilon_n(t)) = \rho C_0^2 \varepsilon_T(\tau) \frac{S_T}{S_0} (1 + \varepsilon_n(t)), \quad (2.29)$$

ahol σ_n a tengelyirányú mérnöki feszültség, ρ a HR tömegsűrűsége, S_T és S_0 rendre a HR és a minta keresztmetszete. Az eszköz által létrehozott deformációsebesség meghatározható, mint a (2.28) egyenlet idő szerinti deriváltja. Fontos kihangsúlyozni, hogy végeredményben ez a módszer is megadja feszültség-deformáció görbét, ahogy a hagyományos összenyomó vizsgálatok, csak sokkal nagyobb deformációsebesség mellett (akár 10⁵ s⁻¹-ig).

2.3. Benyomódási kúszás vizsgálat

Doktori munkám során korszerűsítettem a tanszékünkön Cseh Géza tervei alapján készített magashőmérsékleti benyomódási kúszásmérő készüléket. A berendezés sematikus és valós képe a 2.6. ábrán látható. Benyomási módszerekkel nagyon széles körben lehet az anyag mechanikai tulajdonságait vizsgálni [107–110]. Nagy előnyük, hogy technikailag egyszerűbbek, mint a hagyományos húzó, vagy összenyomó vizsgálatok és a mintaigényük jóval kisebb. Ez igazán fontos a nagyon speciális szerkezetű (például ultrafinom szemcsés) anyagoknál, ahol általában nagyon kicsi és kevés minta áll rendelkezésre. Hátránya, hogy a teljesen korrekt fizikai leírása a deformációnak nehéz, tekintve, hogy a benyomó fej alatti feszültségtér többtengelyű és inhomogén. Ennek ellenére jól megalapozott empirikus összefüggések segítenek a nyújtó és benyomódási vizsgálatok eredményeinek összehasonlításában.



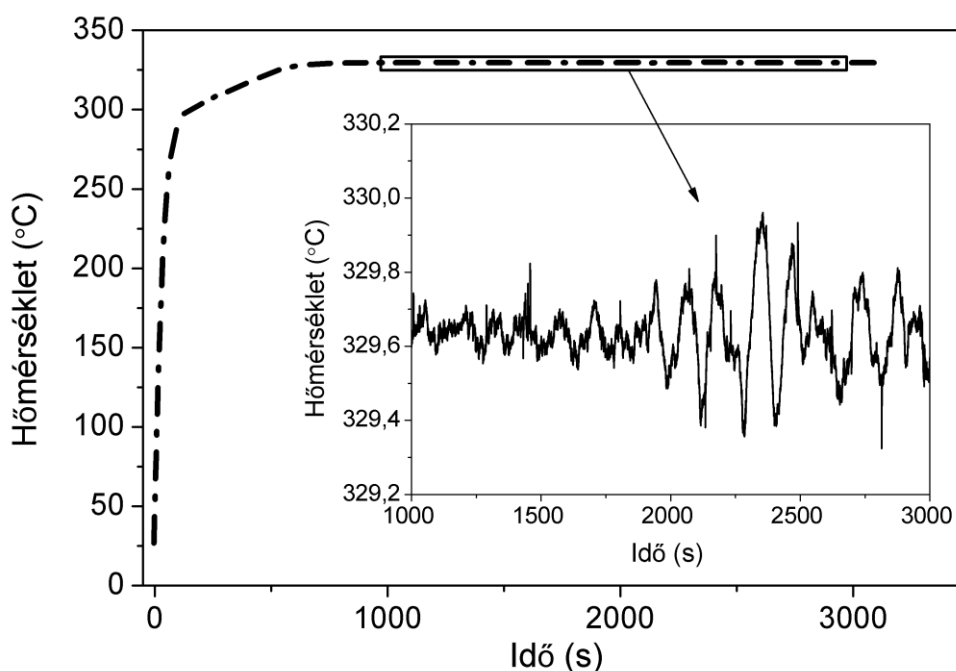
2.6. ábra. Házi készítésű magashőmérsékleti benyomódási kúszásmérő (a) sematikus ábrája és (b) fényképe.

Sík végű hengeres benyomófej esetén a benyomódási sebesség (v_i) és a terhelés (F) alapján kiszámítható az ekvivalens húzó feszültség (σ) és az ekvivalens deformációsebesség ($\dot{\epsilon}$) a következő összefüggések alapján [111–114]:

$$\sigma = k_1 p = k_1 \frac{4F}{\pi d^2} \quad \text{és} \quad \dot{\epsilon} = k_2 \frac{v_i}{d}, \quad (2.30)$$

ahol p a benyomófej alatti nyomás, d a fej átmérője, k_1 és k_2 anyagra jellemző konstansok (például cinkre 0,33 és 1 az értékük [109]). A (2.30) képletek alapján meg lehet kapni az ekvivalens feszültség - deformációsebesség görbét, ami megfelel az egytengelyű nyújtásból kapott adatoknak.

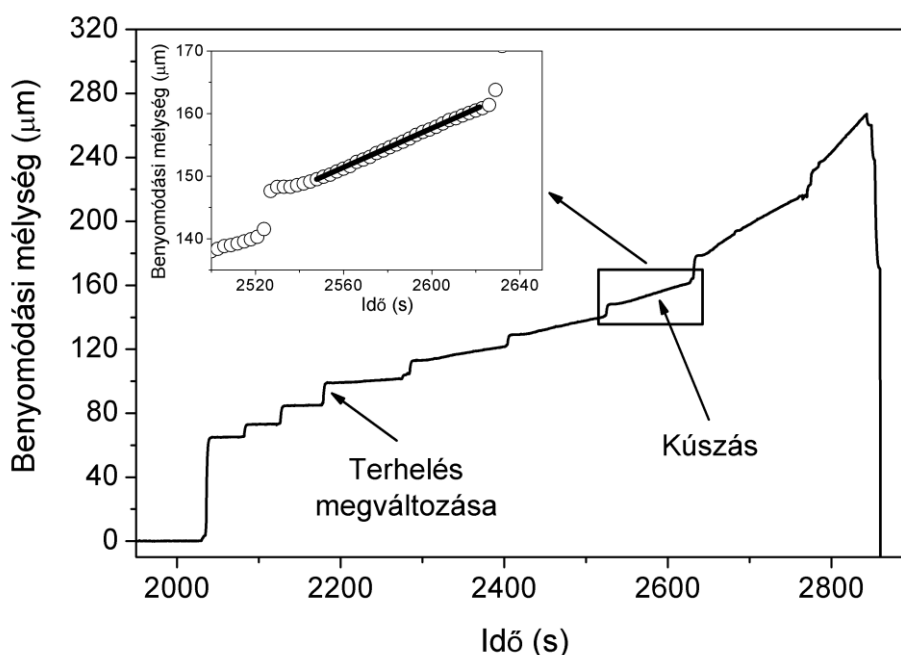
A mérés során a mintát a már előzetesen felmelegített kályhába helyezzük és megvárjuk, míg a hőmérséklete beáll a kívánt értékre. A maximálisan elérhető hőmérséklet 1000 °C. A melegedési görbe a 2.7. ábrán látható. Megfigyelhető, hogy az állandó (körülbelül 330 °C) hőmérséklet elérésének ideje körülbelül 1000 s, és a hőmérsékletszabályozás hibája 0,5 °C alatti.



2.7. ábra. A minta hőmérsékletének időbeli alakulása.

Az állandó hőmérséklet beállítását követően ráhelyezzük az első terhelést a súlytartó tányérra (lásd 2.6. ábra) és figyeljük a benyomódási mélységet. Az elmozdulás mérésünk 50 nm pontosságú. Egy kritikus terhelés alatt nem indul be a folyás, ilyenkor

egy vízszintes egyenest látunk (2.8. ábra). Minden újabb súly ráhelyezésekor a rúd és a minta rugalmas deformációja miatt egy lépcsőt láthatunk. A kritikus feszültség fölött a benyomódás mélysége az idővel nő. Ez a növekedés két részből áll, egy rövid tranzienszt követően az elmozdulás egyenletesen növekszik az időben, azaz beindul a tartósfolyás, vagy más néven a kúszás. A benyomódási görbét a mérés során mindig együtt figyeljük a deriváltjával, mikor a derivált már megfelelő ideje konstans, akkor lehet terhelést növelni. Tartós folyásnál a mérési pontokra illesztett egyenes meredeksége (azaz a derivált nagysága) a benyomódási sebességnek (v_i) felel meg.



2.8. ábra. Benyomódási mélység az idő függvényében. A lépcsők során történt a terhelés megváltoztatása. Az egyenes szakaszokra illesztett egyenes meredeksége adja a benyomódási sebességet.

Megemlítem, hogy a súrlódás és egyéb zavaró hatások miatt maximálisan csak 300-400 μm nagyságú benyomásokat végzünk. Ennek az a következménye, hogy nagyon gyors deformációkat nem tudunk mérni, nevezetesen a maximális deformációsebesség 10^{-2} s^{-1} . A kis deformációsebességű vizsgálatnak elvileg nincs akadálya, hiszen a készülék hosszú távon is működőképes. Hosszú idejű vizsgálatokhoz azonban olyan minta szükséges, ami termikusan nagyon stabil. Az ultrafinom szemcsés anyagok általában nem ilyenek, ezért a mérés gyors elvégzése esetében fontos volt. A készüléket 10^{-5} s^{-1} és 10^{-3} s^{-1} deformációsebesség tartományban használtam.

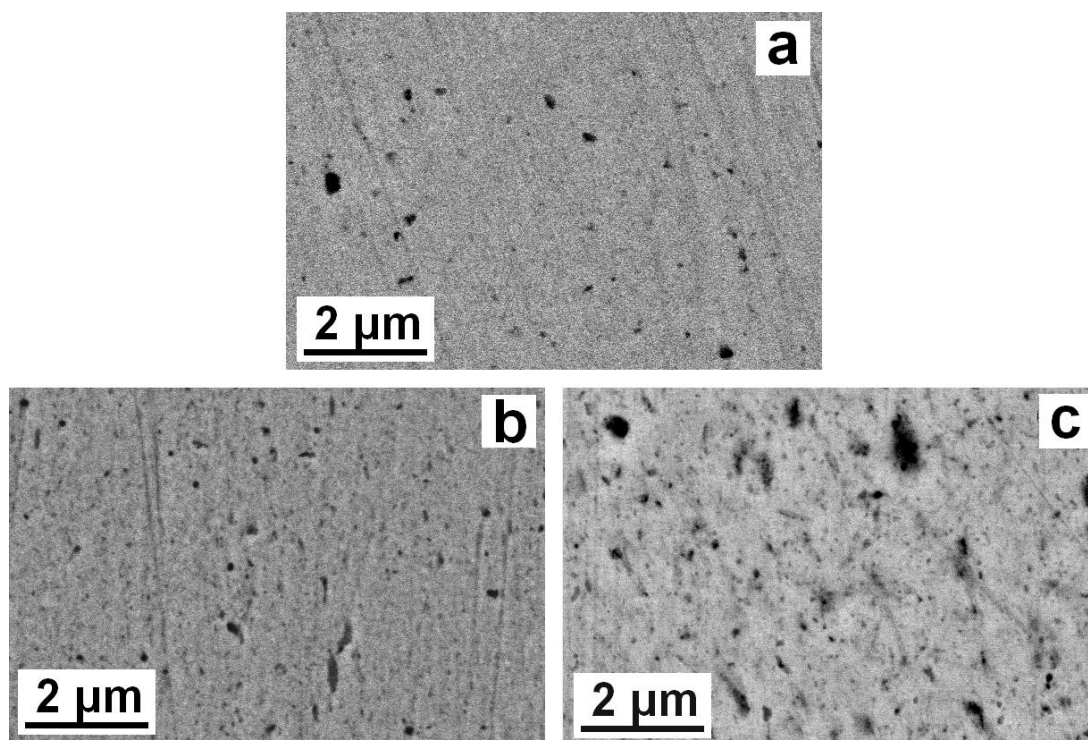
3. Ultrafinom szemcsés mátrixú réz-szén nanocső kompozit [S1 - S3]

3.1. Előállítási körülmények, kezdeti mikroszerkezet és keménység

A kompozit előállítása során 99,5% tisztaságú, 44 μm szemcseméretű réz por (gyártó: Chang Sung Co., Korea) és többfalú szén nanocsővek (CNT) (gyártó: Applied Carbon Nano Co., Korea) lettek összekeverve nagy-energiájú őrléssel. A szén nanocsőveket katalitikus gőzfázisból történő leválasztással készítették, gyári adatok szerint hosszuk 1-10 μm , átmérőjük 5-20 nm volt. Ezt követően a porkeveréket hideg izosztatikus préseléssel előtömörítették, majd HPT eljárással érték el a végleges tömörséget. A HPT szoba- és 373 K hőmérsékleten lett elvégezve, és a 10 fordulata során alkalmazott nyomás 2,5 GPa volt. A korong alakú minták végső átmérője 20 mm, a vastagsága 0,8 mm lett. A két kompozit minta mellett egy harmadik is elő lett állítva tiszta réz porból. A tiszta réz szobahőmérsékleten lett HPT-vel tömörítve, előállítási körülményei megegyeztek a kompozit mintákéval, ami lehetőséget biztosított a szén nanocsővek hatásának vizsgálatára a mikroszerkezetre és a mechanikai tulajdonságokra. A porkohászati módszerekkel előállított tiszta réz mintát továbbá összehasonlítottam egy 10 fordulat és 4 GPa nyomás során HPT-vel deformált már kezdetben is tömbi 99,98% tisztaságú rézzel. A mintákat Dél-Koreában a Pohang University of Science and Technology munkatársai készítették. A továbbiakban a tiszta réz porból és tömbi rézből készült mintára, valamint a szobahőmérsékleten és 373 K-en előállított kompozitokra rendre 'tömörített-Cu', 'tömbi-Cu', 'Cu-CNT-RT', és 'Cu-CNT-373' néven fogok hivatkozni.

A porkohászati módszerekkel előállított anyagok egy meghatározó tulajdonsága a tömörítés során elért (tömeg)sűrűség, avagy az ezzel összefüggő maradó porozitás. A kiindulási minták sűrűségét Arkhimédész módszerrel mértem, valamint a porozitást közvetlenül pásztázó elektronmikroszkópia segítségével is meghatároztam. A pórusokat a korong polírozott keresztmetszetén, több pontban a sugár mentén, megközelítőleg 1000 μm^2 -es területen vizsgáltam. A porozitást a pórusok térfogathányadából számoltam, ami a kvantitatív metallográfia szerint megegyezik a SEM képeken látható

felülethányaddal. A 3.1. ábrán látható a minták polírozott felülete, ahol a sötét foltok a pórusok. A pórusok a felszínen egyenletesen oszlanak el. Megjegyzem, hogy sem a pórusok mennyisége sem a mérete nem változik jelentősen a korong alakú minta sugara mentén.



3.1. ábra. SEM képek (a) a tiszta réz (b) a szoba- és (c) a 373 K hőmérsékleten tömörített kompozit minták polírozott keresztmetszetéről.

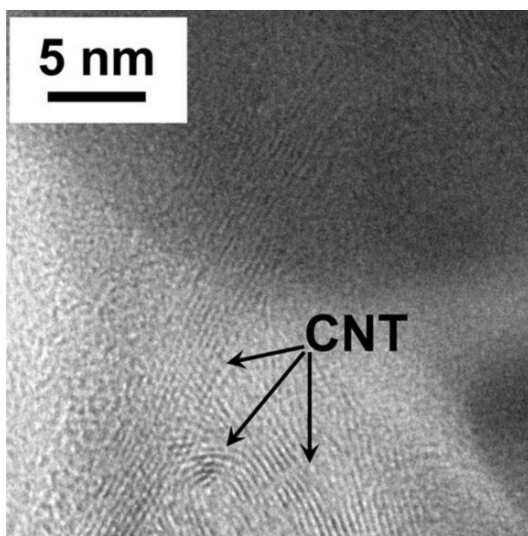
A kompozit mintáknál az elméleti sűrűséget a tiszta réz (8.95 g/cm^3) és a grafit (2.16 g/cm^3) sűrűségéből számoltam súlyozva a térfogathányadukkal (97% és 3%). A 3.1. táblázat tartalmazza a mért és számított értékeket.

3.1. táblázat. A mért és számított sűrűség, valamint az Arkhimédész és SEM módszerrel meghatározott porozitás értékek a tiszta réz és a kompozit minták esetén.

Minta	Mért sűrűség (g/cm^3)	Elméleti sűrűség (g/cm^3)	Porozitás (Arkhimédész módszerből) (%)	Porozitás (SEM vizsgálatokból) (%)
Cu	$8,99 \pm 0,09$	8,95	$0 \pm 0,9$	0,5
Cu-CNT-RT	$8,50 \pm 0,09$	8,74	$2,7 \pm 0,9$	1,8
Cu-CNT-373	$8,51 \pm 0,09$	8,74	$2,6 \pm 0,9$	2,5

A tiszta rézporból tömörített minta mért és elméleti sűrűsége hibán belül azonos, ami a pórusok elhanyagolható mennyiségére utal. Azonban a kompozit minták esetén a mért értékek alacsonyabbak a számoltnál, és a kettő közötti különbségből körülbelül 3% maradó porozitás becsülhető. A SEM és az Arkhimédész módszerből meghatározott porozitás értékek jó egyezést mutatnak.

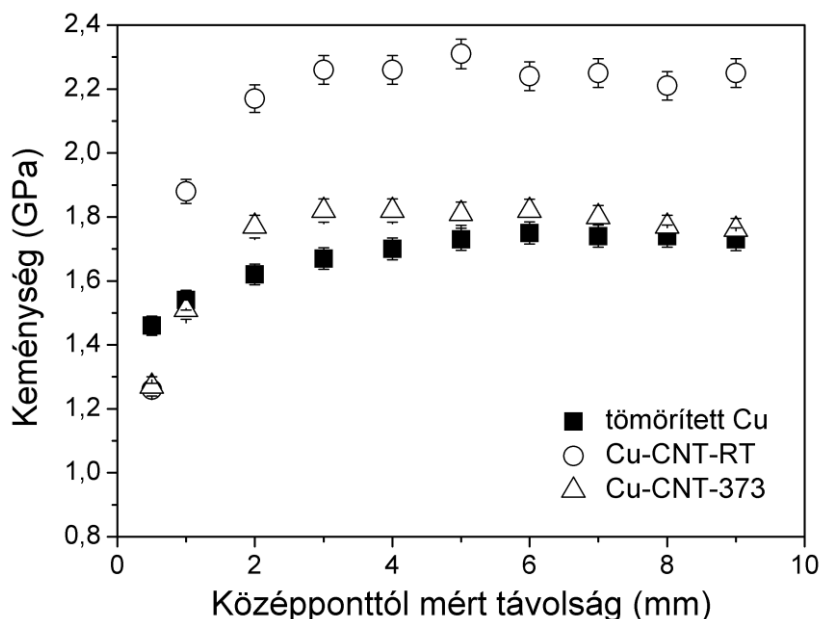
A szén nanocsövek szerkezetét és elhelyezkedését a mátrixban nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkóp (HRTEM) segítségével tanulmányoztuk. Teljes szén nanocsövek nem voltak felfedezhetők a képeken, azonban grafitszerű darabkákat lehetett azonosítani a rájuk jellemző rácssíktávolság (0,34 nm) alapján. Valószínűleg a szén nanocsövek szétdarabolódtak az őrlés, vagy a HPT eljárás során. Példaként a 3.2. ábrán látható egy HRTEM kép a szobahőmérsékleten tömörített kompozit korong felsugarának környékéről, ahol görbült és egyenes szén fragmentumok egyaránt megfigyelhetők.



3.2. ábra. HRTEM felvétel a szobahőmérsékleten készített kompozit mintáról. A nyilak a szén nanocső darabokat mutatják.

A tömörített minták mikrokeménységét Vickers benyomófejjel, 500 g terhelés mellett, 10 másodperces tartási idővel mértem. A keménységértékek a korong középpontjától mért távolság függvényében a 3.3. ábrán láthatóak. Minden minta esetén a keménység növekszik a távolság növekedésével, majd telítődésbe megy körülbelül a sugár 20%-nak környékén. A kisebb keménység a középpont környékén egy jól ismert jelenség a

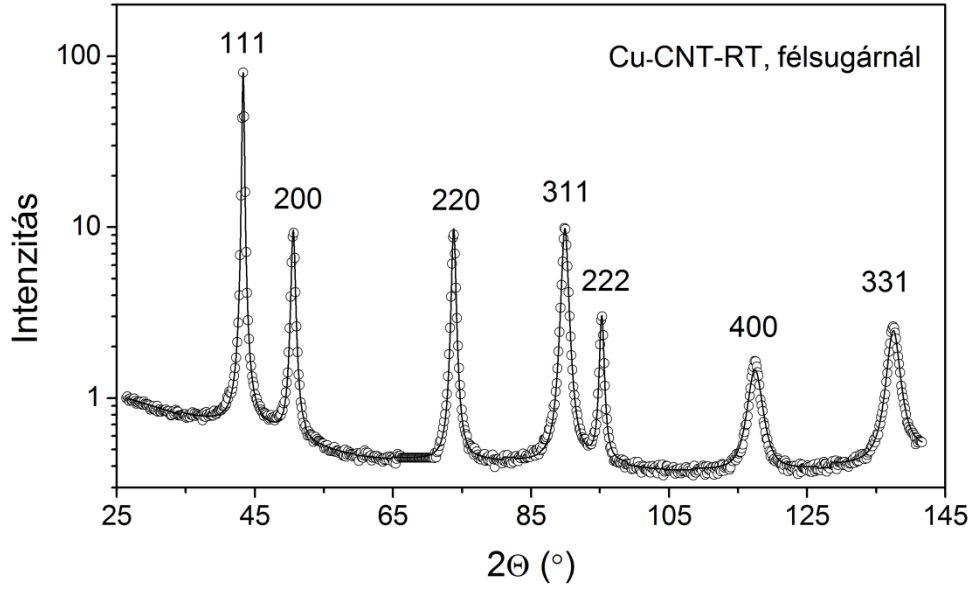
nagynyomású csavarással készített mintáknál és a középén fellépő kisebb deformációnak tudható be (lásd 1.2.3. fejezet).



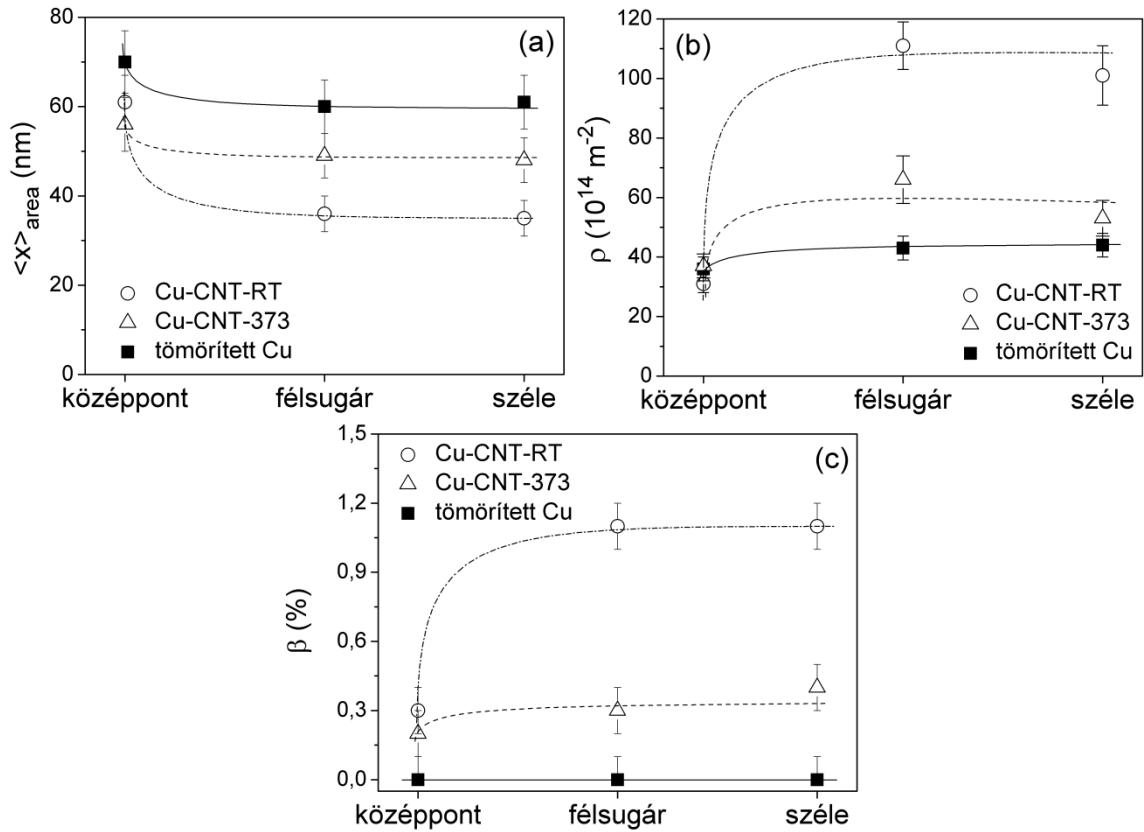
3.3. ábra. A tiszta réz és a kompozit anyagok keménysége a HPT korong középpontjától mért távolság függvényében.

Megjegyzem, hogy habár a HPT eljárás során a névleges deformáció egyenesen arányos a középponttól mért távolsággal, ennek ellenére a keménység nem lineárisan változik, ami deformációval csökkenő alakítási keménység következménye [62,115]. Látható, hogy a telítődési keménységérték a kompozit mintákra magasabb, mint a tiszta réz esetén. Azonban a korong közepéhez közel ez a viszony fordított. Ez összhangban van a röntgen vonalprofil analízis eredményekkel, amik azt mutatták, hogy a mikroszerkezeti paraméterek a középpont környékén azonosak, tehát azonos a keményítő hatásuk is. Azonban a jelentős maradó porozitás a kompozit mintákban keménységsökkenést eredményez, így a középső területen a kompozitok lágyabbak. A korong széléhez közelítve a diszlokáció sűrűség magasabb értékéből fakadó erősítő hatás felülmúlja a porozitás gyengítését a kompozit mintákban.

A mikroszerkezetet röntgen vonalprofil analízis segítségével a korong közepén, a sugár felénél (félsugár) és a szélén tanulmányoztam. 3.4. ábra egy CMWP illesztés eredményét mutatja a szobahőmérsékleten tömörített minta félsugár területén. A vizsgálatból meghatározott felülettel súlyozott átlagos krisztallitméret ($\langle x \rangle_{area}$) a diszlokáció sűrűség (ρ) és az ikerhatár valószínűséget (β) a 3.5. ábrán látható.



3.4. ábra. CMWP illesztés eredménye a szobahőmérsékleten tömörített kompozit korong felsugarán felvett diffraktogramon. A körök a mért diffraktogramot, a folytonos vonal az illesztett elméleti függvényt mutatják.

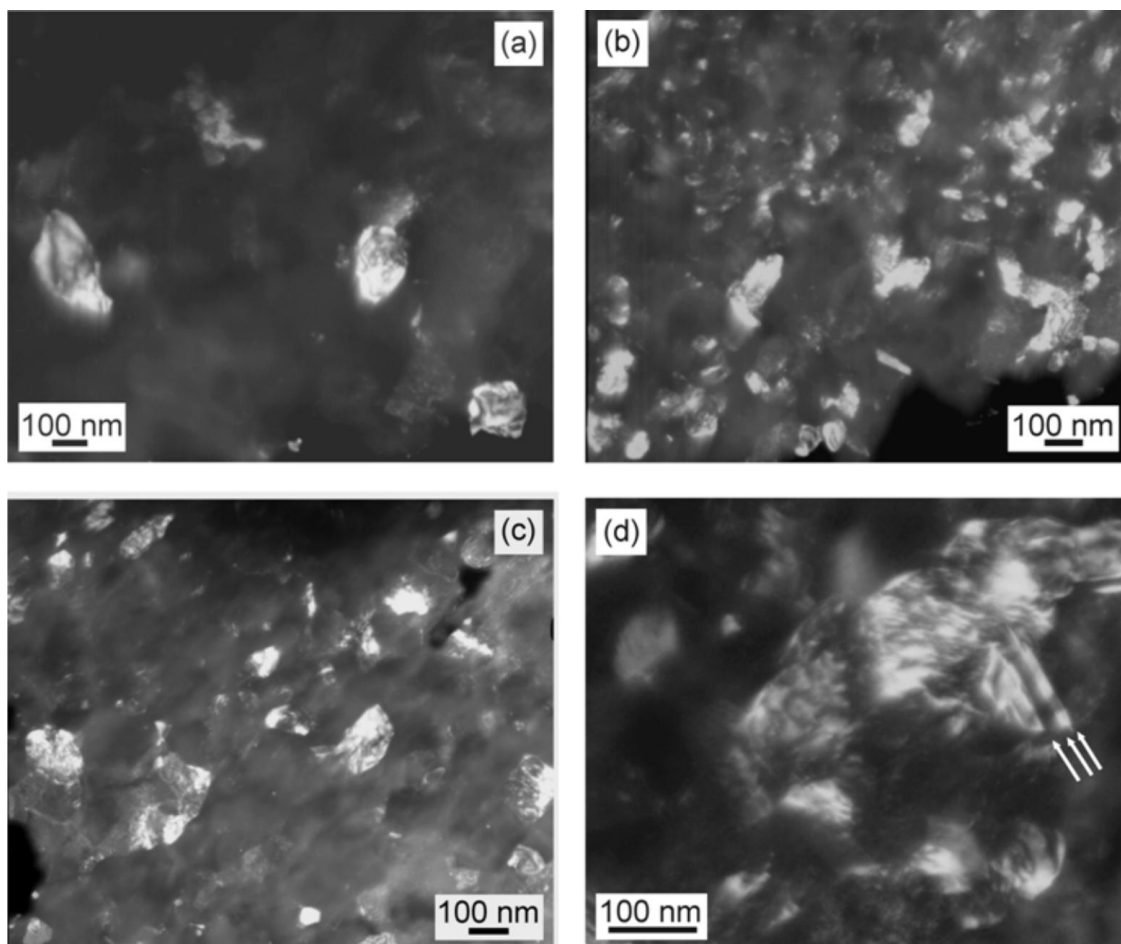


3.5. ábra. A (a) felülettel súlyozott átlagos kristallitméret ($\langle x \rangle_{area}$) (b) a diszlokáció sűrűség (ρ) és (c) az ikerhatár valószínűség (β) a tiszta réz és a kompozit mintákra a HPT korong különböző pontjain.

Általánosan a krisztallitméret nagyobb, míg a diszlokációsűrűség és az ikerhatár valószínűség kisebb a korong közepén, köszönhetően a kisebb deformációnak. Fontos megjegyezni, hogy a 3.5. ábrán látható vonalak nem illesztett görbék csak a szemet vezetik. Látható, hogy a mikroszerkezeti paraméterek (hasonlóan a mikrokeményiséghez) telítődésbe mennek körülbelül a sugár 20%-ánál, tehát innentől a szerkezet homogén. A minták összehasonlítására a félsugárnál meghatározott értékeket fogom használni.

A tömbi-Cu mintán mért értékek nem láthatóak a 3.5. ábrán, mivel hibán belül megegyeznek a tömörített-Cu-ra kapott értékekkel. Például, a tiszta réz porból tömörített minta félsugaránál mért krisztallit méret (60 ± 6 nm), diszlokáció sűrűség ($43 \pm 4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$) és ikerhatár gyakoriság ($0,0 \pm 0,1$ %) nagyon jól megegyezik a HPT eljárással deformált nagyszemcsés tiszta tömbi rézre meghatározott értékekkel ($\langle x \rangle_{area} = 57 \pm 6$ nm, $\rho = 42 \pm 4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ és $\beta = 0,0 \pm 0,1$ %). A 3.6a. ábrán látható sötét látóterű TEM képen a tömörített réz néhány szemcséje látható. A TEM felvételekből meghatározott átlagos szemcseméret 173 nm, ami ugyancsak közel van a kiindulási állapotában tömbi, HPT-vel deformált rézre kapott 160 nm értékhez. Ezek a megfigyelések azt sugallják, hogy a nagynyomású csavarással kialakított mikroszerkezet nem függ attól, hogy a kezdeti állapot nagyszemcsés por, vagy tömbi anyag. Megjegyzem, hogy a tömörített-Cu és a tömbi-Cu minták mikroszerkezeti paraméterei csak enyhén változnak a sugár mentén, ami azt mutatja, hogy a korong szinte teljes területén azok elérték a telítődési értéküket. Emellett ki kell hangsúlyozni, hogy a röntgen vonalprofil analízisből meghatározott krisztallit méret nem azonos a TEM vizsgálatokból nyert szemcsemérettel. Képlékenyen alakított anyagoknál általában nagyobb a TEM-es szemcseméret [116]. Ennek oka, hogy a krisztallitméret a röntgensugarakat koherensen szóró tartományok méretével azonos. A koherencia megtörik kis orientációkülönbségek ($1-2^\circ$) esetén is, amit még nem tekintünk nagyszögű szemcsehatárnak. A krisztallitméret így lényegében a szubszemcseméretet adja, ami kisebb, mint az elektronmikroszkópiával meghatározható szemcseméret [81,117].

A szobahőmérsékleten készített kompozit félsugaránál mért átlagos krisztallitméret fele akkora (36 ± 4 nm), a diszlokációsűrűség ($111 \pm 11 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$) pedig háromszor nagyobb összevetve a tömörített tiszta rézzel (lásd 3.5a és b. ábra). A 3.6b. ábra mutatja a Cu-CNT-RT minta szemcseszerkezetét, a képekből meghatározott átlagos szemcseméret 74 nm.



3.6. ábra. Sötét látóterű TEM képek a (a) tömörített-Cu, a (b) Cu-CNT-RT és (c) Cu-CNT-373 minták felsugaránál. A fehér nyilak a (d) jelzésű ábrán ikerhatárokat mutatnak.

A kisebb szemcseméret és a nagyobb diszlokációsűrűség a szén nanocsövek rácshibákra (diszlokációkra és szemcsehatárookra) gyakorolt rögzítő hatása miatt van a HPT során. Ez a hatás elsősorban ott jelentkezik, ahol a deformáció nagyobb, tehát a félsugarban és a korong szélén. A 3.4c. ábrán jelentős különbség látható a kompozitban és a tiszta rézben mért ikerhatár gyakoriság között is. A 4.6d. ábra ikerhatárokat mutat a Cu-CNT-RT mintában. A CNT darabok a kompozitban gátolják a diszlokációk kiszabadulását a feltorlódásokból a HPT során, ami az akadályoknál (Lomer-Cottrell akadály, szemcsehatárok) nagy feszültséget eredményez. Ha a helyi feszültség az akadályoknál túllépi az ikerképződéshez szükséges kritikus értéket, akkor deformációs ikresedés lép fel. Valószínűleg a kis szemcseméret ugyancsak hozzájárul a nagy ikerhatár gyakorisághoz. Ahogy megelőző kutatások megmutatták a szemcseméret csökkenése növeli az ikresedés bekövetkezésének valószínűségét a képlékeny deformáció során

[84]. A nagyobb rácshibasűrűség magyarázza a kompozit minta nagyobb keménységét. A következő fejezetben részletesen lesz szó a mikroszerkezeti paraméterek és a mechanikai tulajdonságok kapcsolatáról.

A 373 K hőmérsékleten tömörített kompozit krisztallitmérete (49 ± 5 nm) nagyobb, míg a diszlokáció sűrűsége ($66 \pm 8 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$) és ikerhatár valószínűség ($0,3 \pm 0,1$ %) jelentősen kisebb, mint a szobahőmérsékleten készített kompozitnak. Ez a jelenség a rácshibák nagyobb mozgékonyásával magyarázható 373 K-en, ami a könnyebb annihilációjukhoz vezet. A Cu-CNT-373 minta félsugaráról készített sötét látóterű TEM kép látható a 3.6c. ábrán. A szemcseméret 83 nm, ami (hasonlóan a kristallitmérethez) kissé nagyobb összevetve a Cu-CNT-RT kompozittal. A kisebb hibasűrűség kisebb keménységet eredményez, ahogy ezt részletesen bemutatom a következő fejezetben.

3.2. A mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok kapcsolata

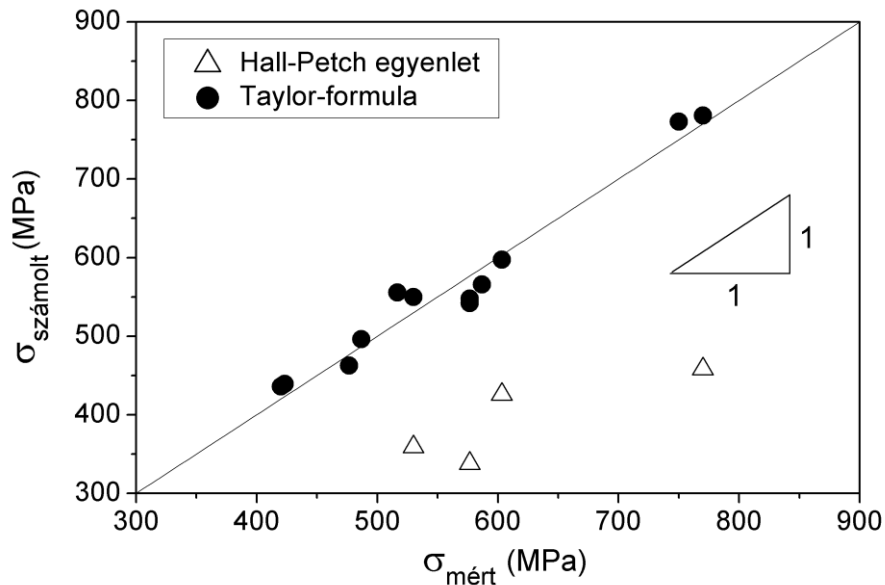
A mikroszerkezeti paraméterek és a folyáshatár között a Taylor formula és/vagy a Hall-Petch egyenlet teremt kapcsolatot (lásd 1.3.1. fejezet). Az utóbbi az erősítő hatást a szemcsehatároknak tulajdonítja, az előbbi a diszlokációknak. A folyáshatár a HPT korong középpontján, félsugarában és szélén a keménységérték harmadaként lett meghatározva. Ezeket a mért folyásfeszültségeket hasonlítottam össze a porozitással korrigált Taylor-egyenlet [118] alapján számolt elméleti folyásfeszültséggel:

$$\sigma_{Taylor} = (\sigma_0 + \alpha \cdot M \cdot G \cdot b \cdot \rho^{0,5})e^{-0,05P}, \quad (3.1)$$

ahol σ_0 egy küszöbfeszültség (35 MPa [119]), α egy konstans (0,22 [97]), M a Taylor-faktor (3,06, mivel erős textúra nem volt észlelhető), G a nyírási modulus (47 GPa [120]), b a Burgers vektor hossza (0,256 nm) és P a porozitás százalékban. A diszlokációsűrűséget röntgen vonalprofil analízisből nyertem a korong középpontjában, félsugarában és szélén (4 mintára összesen 12 adat). Emellett a mért folyásfeszültségeket a porozitással korrigált Hall-Petch egyenlet alapján számolt értékkel is összevettem:

$$\sigma_{HP} = (\sigma_0 + k \cdot d^{-0,5})e^{-0,05P}, \quad (3.2)$$

ahol k a Hall-Petch meredekség ($0.13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ [121]). A szemcseméretet (d) a TEM felvételek alapján határoztam meg a minták félsugaránál. A 3.7. ábrán látható, hogy a Hall-Petch egyenletből kapott adatok alacsonyabbak a mértnél (összhangban korábbi tanulmányokkal [62]), viszont a Taylor-formula alapján számolt folyáshatár jól megegyezik a mért értékekkel.



3.7. ábra. A számított elméleti folyáshatár, a mért folyáshatár függvényében.

Eredményeim azt mutatják, hogy bár a Taylor egyenlet csupán a diszlokációk közötti kölcsönhatást veszi figyelembe, mégis képes teljességgel leírni mind a tiszta réz, mind a kompozit anyagok keménységét. Ez magyarázható azzal, hogy ezek az anyagok rendkívül sok diszlokációt tartalmaznak (a diszlokációsűrűség 10^{16} m^{-2} nagyságrendű). Először is a nagymértékű képlékeny alakításnak alávetett anyagok szemcse és szubszemcse határainak jelentős része diszlokációkból épül fel, így az erősítő hatásuk is Taylor-típusú egyenlettel írható le [35]. Másodszor a nagy mennyiségű diszlokációt tartalmazó szerkezeten a diszlokációk keresztülhaladásához olyan nagy feszültség szükséges, ami valószínűleg elegendő az ikerhatárokon való átjutáshoz is, így azoknak nincs további erősítő hatásuk. Érdekes megemlíteni, hogy bár a grafitszerű szén nanocső daraboknak diszperziós erősítő hatása is várható lenne, ez a mégsem észlelhető, hiszen a Taylor-formula teljességgel leírja a folyáshatárt. Ez a megfigyelés a következő módon magyarázható. A HPT eljárás során rendkívül sok diszlokáció halad át a CNT darabokon, amik Orowán hurkokat hagynak maguk mögött. Amikor a minták deformálódnak a keménységmérés során, akkor a diszlokációk közvetlenül ezekkel a

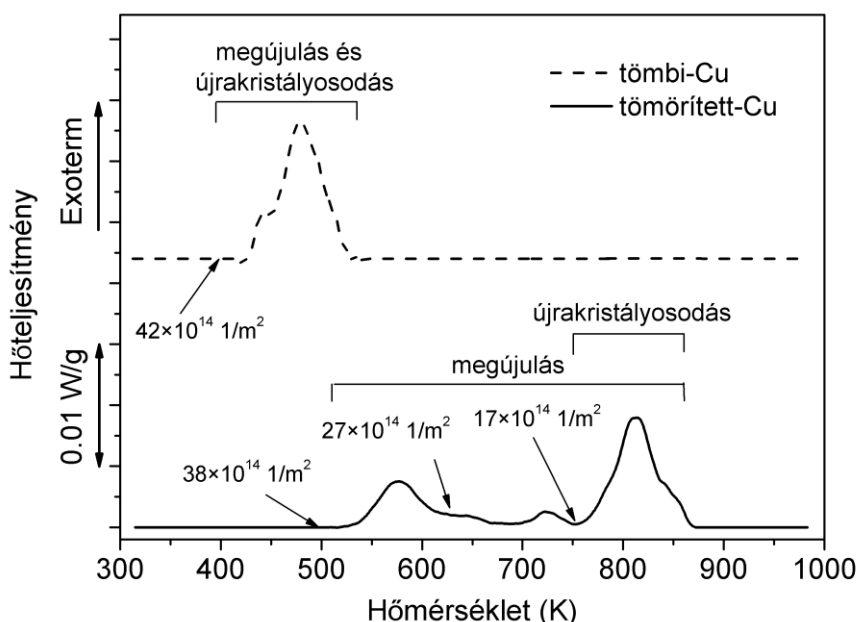
hurkokkal hatnak kölcsön, a grafityszerű darabkák helyett, így a keményítő hatásukat a Taylor-egyenlet írja le. Összefoglalva megállapítható, hogy a CNT daraboknak nincs közvetlen erősítő hatásuk, csupán közvetett, a diszlokációsűrűség megnövelése által.

3.3. Termikus stabilitás vizsgálata

A minták termikus stabilitását differenciális kalorimetriával (DSC) tanulmányoztam. A mérésekhez Perkin-Elmer DSC2 típusú készüléket használtam a fűtési sebesség 40 K/perc volt. A termogramokból megállapított néhány karakterisztikus hőmérsékleten a mérést megszakítottam és a mintát gyorsan lehűtöttem, így az addigra kialakult szerkezetet tudtam megvizsgálni. A mikroszerkezetet SEM, TEM és RVA segítségével vizsgáltam. Fontos kihangsúlyozni, hogy a DSC minták csak a félsugár tartományból lettek kialakítva.

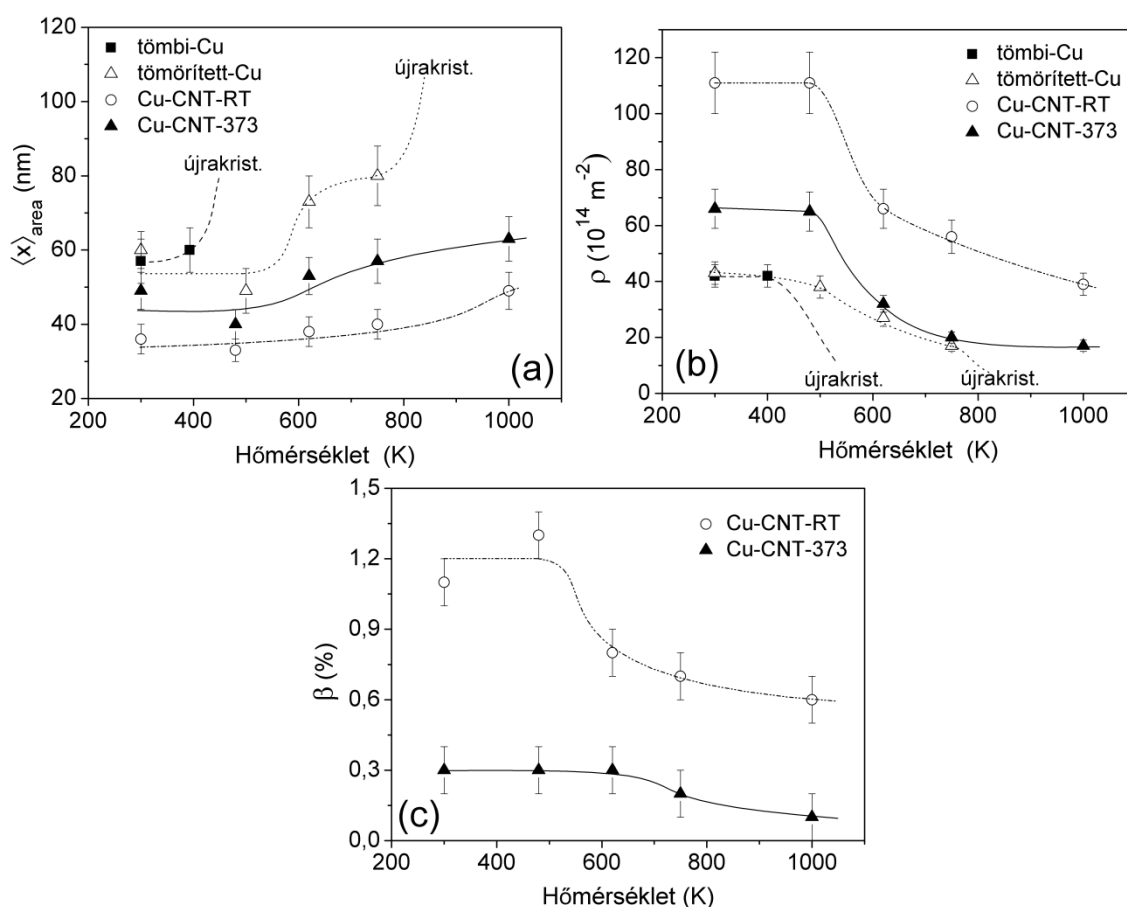
3.3.1. HPT eljárással alakított tömbi és szinterelt réz minták termikus stabilitásának összehasonlítása

A 3.8. ábrán láthatóak a tömbi-Cu és tömörített-Cu mintákról felvett termogramok.



3.8. ábra. 40 K/perc fűtési sebességgel felvett DSC termogramok a tömbi-Cu és tömörített-Cu mintákról. Az ábrán látható számok a diszlokációsűrűséget mutatják néhány karakterisztikus pontban.

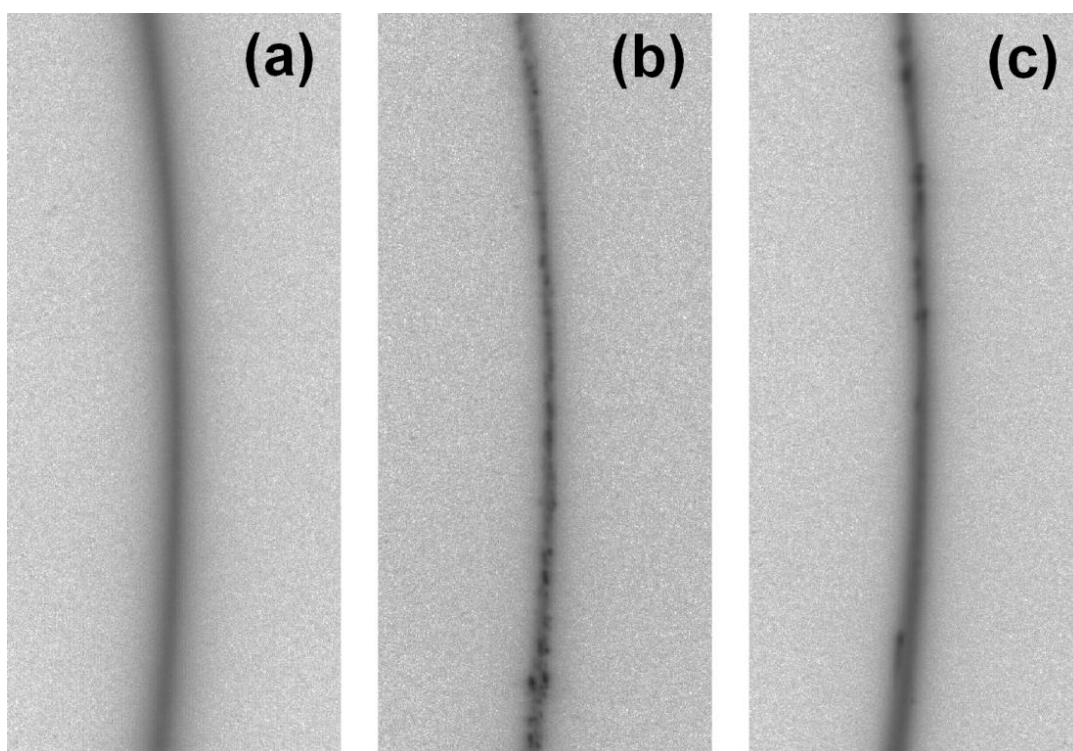
A kezdetben tömbi mintánál egy exoterm csúcs figyelhető meg, ami 400 K körül kezdődik és 540 K hőmérsékleten fejeződik be, a maximumának helye 485 K. A porból előállított anyag esetén a kép bonyolultabb. A termogramon két fő exoterm csúcs figyelhető meg. Az első 500 K hőmérsékleten kezdődik, a maximuma 580 K-nél található, és jobb oldalra hosszán lecsengő része van. A második csúcs 750 K körül kezdődik és 880 K hőmérsékleten végződik, a maximumának helye 810 K. Meghatároztam a kristallitméretet és a diszlokációsűrűséget a csúcsok előtt és után. A mért értékek a 3.9a és b. ábrán láthatóak a hőmérséklet függvényében.



3.9. ábra. A röntgen vonalprofil analízissal meghatározott (a) felülettel súlyozott átlagos kristallitméret ($\langle x \rangle_{area}$), (b) diszlokáció sűrűség (ρ) és (c) ikerhatár valószínűség (β) a DSC hőkezelés hőmérsékletének függvényében. Az „újrakrist.” felirat jelzi az újrakristályosodás helyét, ahol a diszlokációsűrűség kisebb és a kristallitméret nagyobb, mint a RVA módszer detektálási határa.

A kiindulási állapotában is tömbi minta esetén a mikroszerkezeti paraméterek nem változnak a DSC csúcs kezdetéig. A csúcs előtt a Debye-Scherrer diffrakciós gyűrűk homogének voltak, utána a gyűrűkben több nagy intenzitású folt jelent meg, ahogy a

3.10a és b. ábrán látható 220 reflexió képe mutatja. A foltok azoknak a szemcséknek a diffrakciós nyomai, melyekben a diszlokációsűrűség alacsonyabb és a krisztallitméret magasabb, mint a kísérleti beállításunkra jellemző észlelési határ (10^{13} m^{-2} és 800 nm). Így a foltok megjelenése az újrakristályosodás és/vagy megújulás jelenségére utal. A foltok közötti homogén és szélesebb területek a Debye-Scherrer gyűrűkben megfelelnek a maradó ultrafinom szemcsés hányadnak. Sajnos a foltok nagy száma lehetetlenné teszi ennek a résznek a kiértékelését. A hőkezelést követő bimodális szerkezet kialakulását UFG rézben korábbi tanulmányok is bemutatták [82,122]. Az eredményeim alapján megállapítható, hogy a kezdetben tömbi, HPT során szemcsefinomított rézben, mind a megújulás, mind az újrakristályosodás lejátszódik a DSC csúcsnak megfelelő hőmérséklet tartományban.



3.10. ábra. Debye-Scherrer diffrakciós gyűrűk a tömbi-Cu mintára (a) a DSC csúcs előtt (400 K) és (b) a DSC csúcs után (540 K), valamint a tömörített-Cu mintára (c) a második DSC csúcs után (880 K). A képen a sötétebb részek jelentik a nagyobb intenzitást.

A DSC csúcs alatti területből meghatározható a megújulás és újrakristályosodás során felszabadult hő, aminek értéke tömbi-Cu mintában $0,86 \pm 0,13 \text{ J/g}$. Ez összefüggésbe hozható a diszlokációkban és a szemcsehatárokból tárolt energiával. A diszlokációkban

tárolt energiát a diszlokációsűrűségből lehet kiszámolni a következő összefüggés segítségével [58]:

$$E_{diszl} = A \frac{Gb^2\rho}{\rho_m} \ln \frac{1}{b\sqrt{\rho}} \quad (3.3)$$

ahol G a nyírási modulus (47 GPa [120]), b a Burgers vektor hossza (0,256 nm), ρ_m a tömegsűrűség ($8,96 \cdot 10^6 \text{ gm}^{-3}$), ρ a diszlokáció sűrűség és az A a diszlokációk él/csavar jellegétől függő faktor. Ez a szám tiszta csavar diszlokációra $(4\pi)^{-1}$, tiszta élre $(4\pi(1 - \nu))^{-1}$, ahol ν a 0,3-nak választott Poisson szám. A röntgen vonalprofil analízis megad egy q -nak nevezett paramétert, ami a diszlokáció szerkezet él/csavar jellegét mutatja. A q elméleti értéke rézben tiszta él diszlokációkra 1,68, tiszta csavarra 2,37 [83]. A kísérletileg meghatározott érték 2,2 és 2,3 a tömbi-Cu és tömörített-Cu mintákra, ami azt mutatja, hogy az anyagban lévő diszlokációk inkább csavar jellegűek. A (3.3) egyenletben szereplő A paraméter a kísérletből meghatározott q értékéből számítható egyszerű súlyozással [5]:

$$A = \frac{q - 1,68}{0,69} \frac{1}{4\pi} + \frac{2,37 - q}{0,69} \frac{1}{4\pi(1 - \nu)}. \quad (3.4)$$

Az (3.1) és (3.2) egyenletek alapján számolt diszlokációkban tárolt energia a tömbi-Cu mintára $0,50 \pm 0,06 \text{ J/g}$.

A szemcsék közötti határfelületeket kis- és nagyszögű szemcsehatárookra lehet osztani. Továbbiakban az angol elnevezésük alapján (low- és high-angle grain boundaries) rövidítésként a LAGBs és HAGBs betűszavakat fogom használni. Nagyszögűnek nevezünk egy határt, ha az általa határolt két szemcse között az orientáció különbség nagyobb, mint 15° . A kisszögű határok általában diszlokációkból állnak. A röntgen vonalprofil analízis mind a határokat alkotó, mind a szemcsék belsejében lévő diszlokációkat méri, így a kisszögű határookban tárolt energiát a (3.3) egyenlet számításba veszi. A HAGBs energia járuléka (E_{HAGB}) a következő képlet alapján számítható [123]:

$$E_{HAGB} = h \frac{3\gamma_{GB}}{d\rho_m}, \quad (3.5)$$

ahol γ_{GB} az átlagos szemcsehatár energia (rézben $0,6 \text{ Jm}^{-2}$ [124]), h a nagyszögű szemcsehatárok hányada és d a TEM vizsgálatokból meghatározott szemcseméret. Az

irodalmi adatok alapján h értéke 0,2 és 0,75 között mozog, a HPT fordulatainak és a korongon való elhelyezkedés függvényében. Én egy átlagos 0,5 értéket használtam. A számolt adatokat a 3.2. táblázat tartalmazza. A tömbi-Cu mintában a DSC csúcs előtt a nagyszögű határokból tárolt energia $0,63 \pm 0,08$ J/g volt. Így a diszlokációk és szemcsehatárok összenergiája $1,13 \pm 0,14$ J/g-ra tehető, ami némileg nagyobb, mint a kísérleti érték ($0,86 \pm 0,13$ J/g). A különbség a DSC csúcs után is megmaradó ultrafinom szemcsés hányadnak tulajdonítható, aminek létezését a Debye-Scherrer diffrakciós gyűrűk vizsgálatánál bizonyítottam (lásd fent). A DSC csúcs során bekövetkező újrakristályosodás miatt a krisztallitméretet és a diszlokációsűrűséget nem lehet meghatározni, azoknak túl magas, illetve alacsony értéke miatt. Ezt jelzi a 3.9. ábrán az élesen emelkedő, illetve csökkenő görbe és a „rekriszt.” felirat.

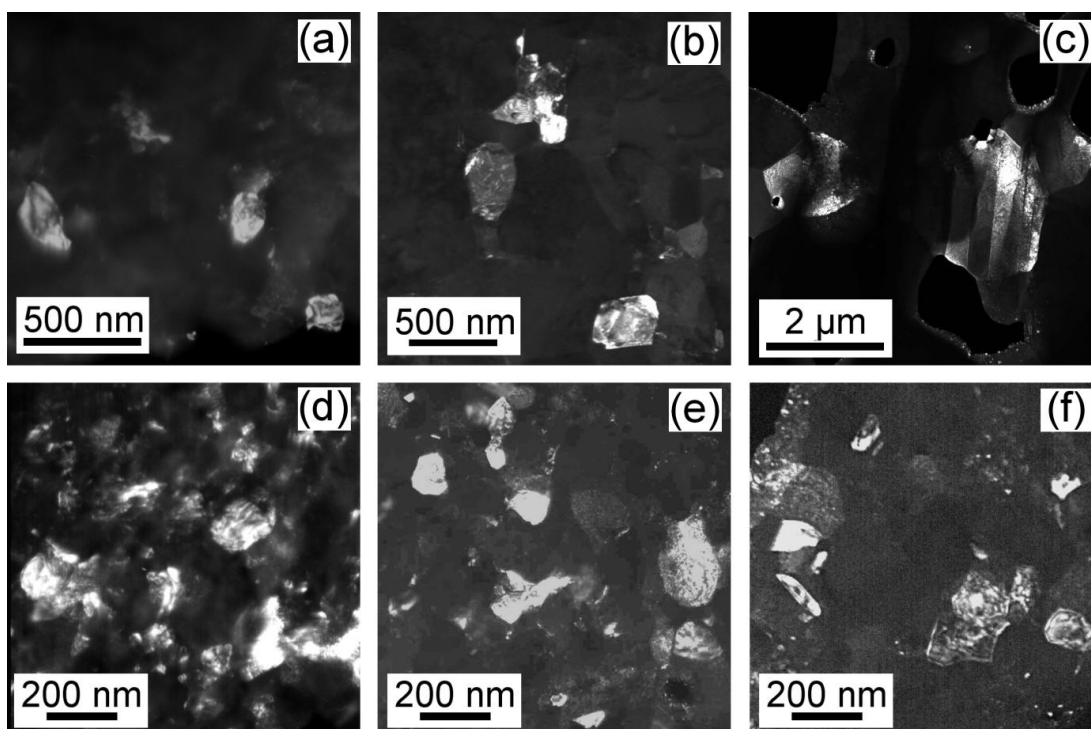
3.2. táblázat. A felszabadult hő a DSC mérés alapján (H), a diszlokációkban (E_{diszl}) és nagyszögű szemcsehatárokból (E_{HAGB}) tárolt energia és ezek összege a különböző minták esetén.

Minta	H (J/g)	E_{diszl} (J/g)	E_{HAGB} (J/g)	$E_{diszl} + E_{HAGB}$ (J/g)
Tömbi-Cu	$0,86 \pm 0,13$	$0,50 \pm 0,06$	$0,63 \pm 0,08$	$1,13 \pm 0,14$
Tömörített-Cu	$1,13 \pm 0,13$	$0,43 \pm 0,05$	$0,58 \pm 0,07$	$1,01 \pm 0,14$
Cu-CNT-RT	$0,43 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$	-	$0,40 \pm 0,05$
Cu-CNT-373	$0,34 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,04$	-	$0,33 \pm 0,04$

A tömörített-Cu minta esetén a Debye-Scherrer gyűrűk homogének maradnak egészen a második DSC csúcs kezdetéig, ami arra utal, hogy újrakristályosodás nem lép fel, vagy nem jelentős körülbelül 750 K hőmérsékletig. 880 K hőmérsékleten azonban már több nagy intenzitású maximum látható a gyűrűben, ami az újrakristályosodást mutatja. Tehát porból előállított tiszta réz mintában a DSC termogramot két részre lehet osztani. Az elsőben (500-750 K) csupán megújulás történik, utána 750 K hőmérséklettől 880 K-ig megújulás és újrakristályosodás is lezajlik. Ez a viselkedés nagyban különbözik attól, amit a kezdetben tömbi mintán tapasztaltuk, ahol az újrakristályosodás és a megújulás egyben lezajlott. Fontos megemlíteni, hogy bár a kezdeti mikroszerkezet a tömbi-Cu és tömörített-Cu mintákban teljesen azonos volt, az utóbbi sokkal jobb termikus stabilitást

mutat. 500 K körüli hőmérsékleten a porkohászati minta szerkezete még nem változott, a másik majdnem teljesen megújult és újrakristályosodott. A jobb termikus stabilitásnak az oka feltehetően a szennyezők és az oxidszemcsék jelenléte a mintában, melyek általában elkerülhetetlenek a porkohászati módszerekkel előállított anyagok esetén [115] és rögzítő hatásuk van a rácshibákra. Zhou és munkatársai [125] megmutatták, hogy a szemcsék felületén lévő oxidréteg gátolja a szemcsedurvulást, ezáltal az újrakristályosodást. Érdeemes megjegyezni, hogy bár oxidfázis nem volt észlelhető a röntgen diffraktogramokon, azonban nem lehet kizárni a jelenlétét, hiszen a HPT során az oxidréteg felaprózódása miatt a réz oxid diffrakciós csúcsai eltűnhetnek [62].

A porból tömörített tiszta réz minta krisztallitméretének és diszlokációsűrűségének alakulása a megújulás alatt a 3.9a és b. ábrán látható (a mért diszlokációsűrűség értékek a 3.8. ábrán is láthatóak). A diszlokációsűrűség csak enyhén csökken az első DSC csúcs kezdetéig (500 K), majd gyorsabban esik az értéke. A második csúcs előttig a diszlokációsűrűség $38 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ -ről $17 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ -re csökken, a krisztallitméret enyhén 60 nm-ről 80 nm-re emelkedik. A 3.11a és b. ábrán bemutatott TEM képeken látható a szemcseméret változása. A felvételekből meghatározott szemcseméret kezdetben 174 nm, ami az első DSC csúcs során 332 nm-re nő. 750 K után a foltos Debye-Scherrer gyűrűk miatt (lásd. 3.10. ábra) a röntgen vonalprofilok kiértékelése nem volt lehetséges. Az 1000 K hőmérsékletű hőkezelést követően a szemcseméret 1-2 μm -nél is nagyobbra nő (pontos szám a képeken lemérhető szemcsék kis darabszáma miatt nem adható). A tömörített-Cu minta esetén a két DSC csúcs alatti területek összegéből meghatározott hőfelszabadulás $1,13 \pm 0,13 \text{ J/g}$ (lásd 3.2. táblázat). A (3.3) és (3.5) egyenletekből számolt diszlokációkban és nagyszögű szemcsehatárokból tárolt energia rendre $0,43 \pm 0,05 \text{ J/g}$ és $0,58 \pm 0,07 \text{ J/g}$. Az energijárulékok összege $1,01 \pm 0,12 \text{ J/g}$, ami hibám belül megegyezik a mért értékkel ($1,13 \pm 0,13 \text{ J/g}$).

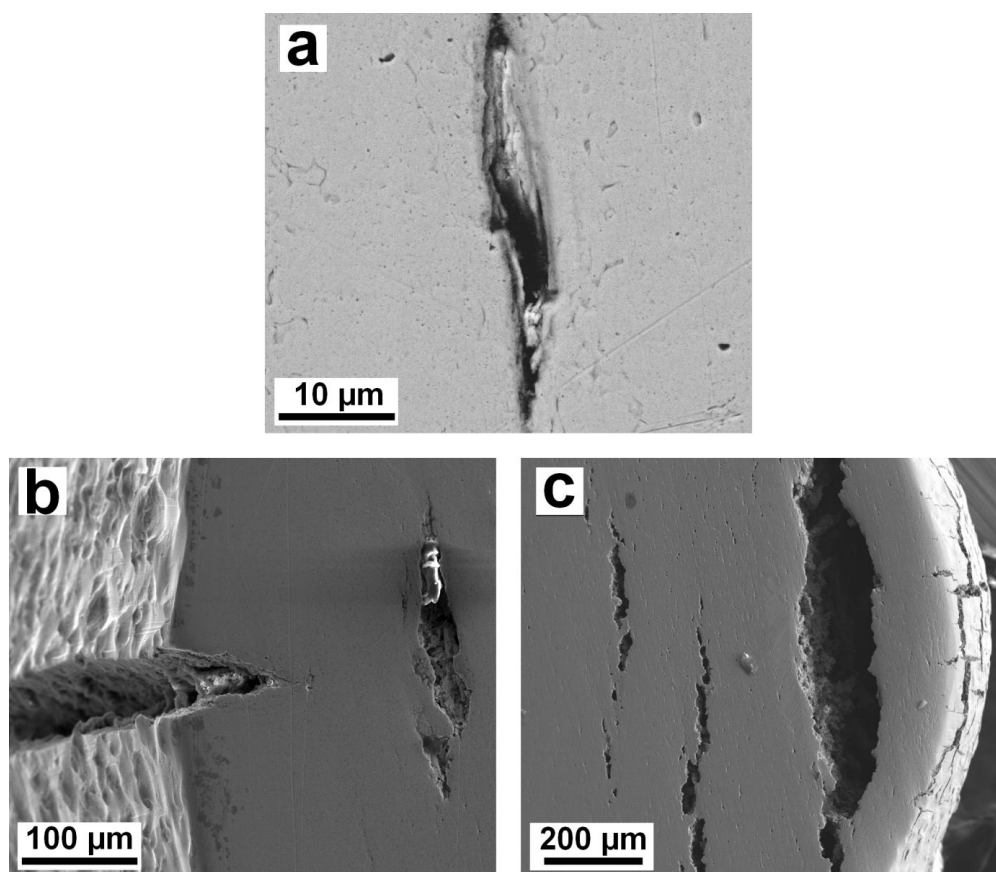


3.11. ábra. Sötét látóterű TEM felvételek a tömörített-Cu mintáról (a) kiindulási állapotban, (b) 750 K és (c) 1000 K hőmérsékletű hőkezelést követően, valamint a Cu-CNT-RT kompozitról (d) kiindulási állapotban, (e) 750 K és (f) 1000 K hőmérsékletű hőkezelést követően.

A hőkezelés során bekövetkező porozitás változást a porkohászati mintákban pásztázó elektronmikroszkópia segítségével vizsgáltam, a mért adatokat a 3.3. táblázat tartalmazza. A kezdeti pórusszerkezetet a 3.1. ábra mutatja. A tömörített-Cu mintában a porozitás kezdetben ~0,5%, ami 750 K hőmérsékletű DSC hőkezelést követően ~1%-ra nő. 1000 K-en 1,4%-ra emelkedik és a finom pórusokon kívül nagyobb több 10 μm hosszúságú repedések is megjelennek (lásd 3.12a. ábra). Megjegyzem, hogy a 3.3. táblázatban látható porozitás értékek 1000 K-en nem tartalmazzák a repedések járulékát, így az anyag valós porozitása nagyobb (amire a relációs jellel utalok). A porozitás növekedésének oka, hogy a tömörítés során nem lehetett a gázmentesítést megoldani, ezért a pórusokat levegő töltötte ki. Melegítés során a levegő tágul, majd magas hőmérsékleten a pórusok összenyílnak, ami nagy üregeket és repedéseket eredményez.

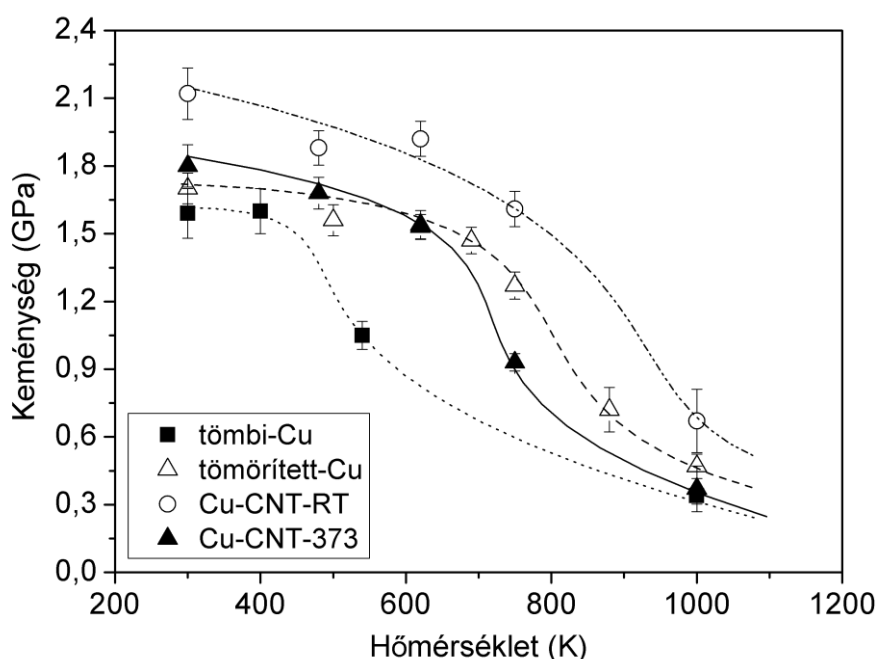
3.3. táblázat. A fűlsugárnál mért porozitás a tömörített-Cu, Cu-CNT-RT és Cu-CNT-373 mintákban a kiindulási állapotban, valamint a 750 K és az 1000 K hőmérsékletű hőkezelést követően.

Minta	Porozitás (térf.%)
Tömörített-Cu	0,5
Tömörített-Cu, 750 K	1,0
Tömörített-Cu, 1000 K	1,4<
Cu-CNT-RT	1,8
Cu-CNT-RT, 750 K	2,6
Cu-CNT-RT, 1000 K	2<
Cu-CNT-373	2,5
Cu-CNT-373, 750 K	5,0
Cu-CNT-373, 1000 K	4,5<



3.12. ábra. SEM képek (a) a tiszta réz, (b) a szoba- és (c) a 373 K hőmérsékleten tömörített kompozit minták polírozott keresztmetszetről, 1000 K hőmérsékletű hőkezelést követően.

A 3.13. ábra mutatja a mikrokeménység változását a korong félsugaránál a DSC hőkezelés hőmérsékletének függvényében. Hangsúlyozom, hogy a keménységmérések szobahőmérsékleten lettek végezve, közvetlenül a minták DSC-ben adott hőmérsékletre való felfűtése és gyors lehűtése után. A két tiszta réz minta mikrokeménysége kezdetben egyenlő (a hasonló mikroszerkezetnek köszönhetően) és nem változik az exoterm csúcsok kezdetéig. A tömbi-Cu keménysége a DSC csúcshoz tartozó hőmérséklet tartományban (400-540 K) élesen esik. A tömörített-Cu mintában az első DSC csúcs (500-750 K) alatt, tehát a megújulás során, a keménység csak kis mértékben, viszont a második csúcs (750 K- 880 K) alatt élesen csökkent. Ez azt mutatja, hogy az anyag lágyulása elsősorban az újrakristályosodásnak és nem a megújulásnak tulajdonítható. Megjegyzem, hogy a keménység csökkenése nem áll meg a DSC csúcsok végén. Ez valószínűleg a maradó UFG tartomány következménye, ami csak ezt követően tűnik el fokozatosan az anyagból. A mikrokeménység 1000 K környékén hasonló értékre csökken a két tiszta réz minta esetén.



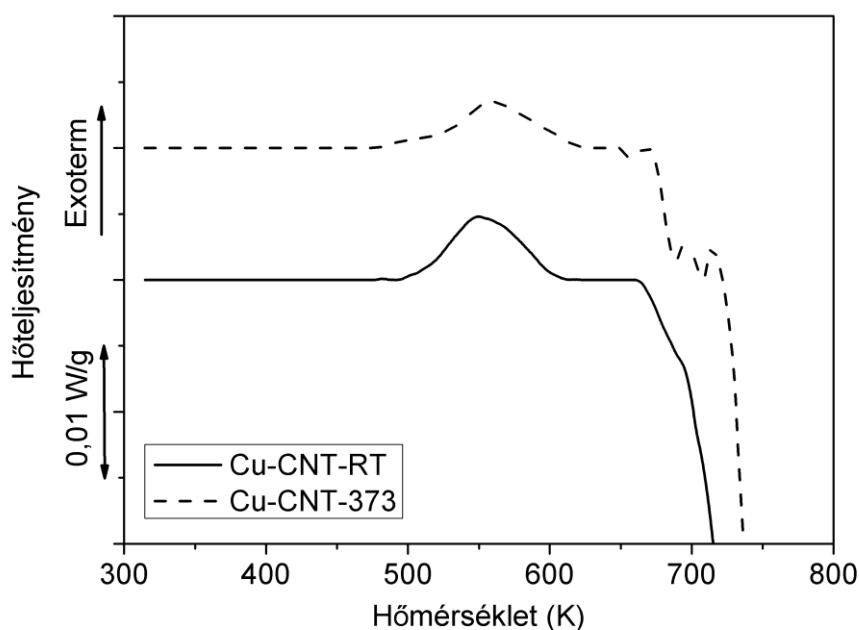
3.13. ábra. A keménység a DSC hőkezelés hőmérsékletének függvényében.

3.3.2. Szén nanocsövek hatása a termikus stabilitásra

A 3.14. ábra mutatja a két különböző hőmérsékleten tömörített kompozit 40 K/perc fűtési sebességgel felvett termogramját. Mindkét minta esetén egy exoterm csúcs

figyelhető meg 480 K és 620 K hőmérséklet között. A 3.9. ábra alapján a krisztallitméret nem változik jelentősen, de a diszlokációsűrűség $111 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ -ről $66 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ -re és $66 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ -ről $32 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ -re csökken a Cu-CNT-RT és Cu-CNT-373 minta esetén. Az ikerhatár gyakoriság csekély mértékben csökken a szobahőmérsékleten tömörített kompozitban, és nem változott a magasabb hőmérsékleten készített anyagban. A mikroszerkezeti vizsgálatok arra utalnak, hogy döntően megújulás zajlott le a DSC csúcs végéig. Ezt támasztja alá az is, hogy a (3.3) egyenlet alapján számolt diszlokációkban tárolt energia jól megegyezik a DSC görbe alatti területtel (lásd 3.2. táblázat). A Cu-CNT-RT minta számolt energiája $0,40 \pm 0,05 \text{ J/g}$ a mért $0,43 \pm 0,05 \text{ J/g}$. A Cu-CNT-373 esetén számolt energia $0,33 \pm 0,04 \text{ J/g}$ a mért pedig $0,34 \pm 0,04 \text{ J/g}$. 620 K fölött a krisztallitméret lassan növekszik, míg a diszlokációsűrűség és az ikerhatár gyakoriság csökken (lásd 3.9. ábra). 1000 K hőmérsékleten (ami a kísérleti berendezésünkben a maximálisan elérhető) a Debye-Scherrer gyűrűk még mindig homogének voltak, ami az újrakristályosodás hiányára utal. Ezt a röntgen vonalprofil analízis is megerősíti, ami csak enyhe krisztallitméret növekedést mutat. A röntgenes eredményeket TEM vizsgálatokkal is megerősítettem (lásd 3.10d-e. ábra). A TEM felvételekből meghatározott szemcseméret kezdetben 74 nm, ami 750 K hőmérsékleten 87 nm-re nő és még 1000 K-en is finom a szemcseszerkezet 107 nm-es átlagos szemcsemérettel. Ahogy a 3.10a-c. ábrák mutatják a CNT adalék nélkül tömörített mintában ezen a hőmérsékleten már egy nagyságrenddel nagyobbak a szemcsék ($1\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$), mint a kiindulási állapotban (174 nm). A kis szemcseméret mellett a diszlokációsűrűség is magas maradt a kompozitokban, még 1000 K hőmérsékleten is. A Cu-CNT-RT és a Cu-CNT-373 mintában $\sim 40 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ és $\sim 20 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ a mért értéke. Az UFG szerkezet figyelemre méltóan jó termikus stabilitása a szén nanocsövek rácshibákat rögzítő hatásának tulajdonítható, ami gátolja a megújulást és az újrakristályosodást.

A kompozit mintákra felvett termogramon (3.14. ábra) egy hirtelen letörés látható 700 K hőmérséklet körül. Ez az anyagban keletkező üregek és repedések következménye, melyek hossza akár $600 \text{ }\mu\text{m}$ és szélessége $100 \text{ }\mu\text{m}$ is lehet (lásd 3.12b és c. ábra). A kompozitok felfújódása csökkenti az érintkező felület nagyságát a minta és a kaloriméter mintatartója között, ami eltolja az alapvonalat. Így az újrakristályosodás és megújulás folyamata 700 K fölött nem vizsgálható DSC segítségével.



3.14. ábra. 40 K/perc fűtési sebességgel felvett DSC termogramok a réz-szén nanocső kompozitokról.

Megemlítem, hogy a tömörített-Cu mintában is keletkeztek repedések, de méretük egy nagyságrenddel kisebb, mint a kompozit anyagban, így a kalorimetriát nem zavarták. Ahogy a 3.1b és c. ábrák is mutatják, már a tömörítést követően is jelentős porozitás volt észlelhető a kompozit anyagokban. A Cu-CNT-RT mintában a pórusok mérete 20 és 200 nm között van, hasonlóan a tömörített-Cu mintához, de a mennyiségük több (1,8%). A Cu-CNT-373 kompozitban vannak nagyobb pórusok is (~500 nm) és a porozitás 2,5%. A kompozit anyagoknál tapasztalt nagyobb porozitás a szén nanocsövek egyenletes eloszlásának nehézségeivel magyarázható. A CNT klaszteresedése csökkenti a réz szemcsék közötti kötést, ami finom pórusok és repedések kialakulásához vezet. Megjegyzem, hogy a Cu-CNT-373 mintában mért nagyobb porozitás és nagyobb pórusok valószínűleg nem a nagyobb tömörítési hőmérséklet következményei, inkább tulajdonítom a gyártási eljárás során felmerülő nem kontrolált különbségeknek. Mindkét kompozit esetén a porozitás nő 750 K hőmérsékletig (lásd 3.3. táblázat). 1000 K hőmérsékletű hőkezelést követően lehetett észlelni a nagy repedéseket és üregeket, amik a 3.12b és c. ábrán láthatóak. A nagy üregek térfogathányadát nem tudtam figyelembe venni a porozitás meghatározásánál, így a 3.3. táblázatban látható értékek a valóságnál biztosan kisebbek. A 3.13. ábrán látható a keménység alakulása a DSC hőkezelés hőmérsékletének függvényében. A Cu-CNT-RT minta keménysége minden hőmérsékleten nagyobb, mint a tiszta réz porból

tömörített mintáé. Ez a kompozitban mért sokkal nagyobb hibasűrűség erősítő hatásának tulajdonítható, amit még a porozitás lágyító hatása sem tud elnyomni. Habár a diszlokációsűrűségben jelentős csökkenés figyelhető meg a 480 – 620 K hőmérséklet tartományon, a keménység csak 700 K fölött kezd csökkenni. Ez megegyezik azzal a hőmérséklettel, aminél a DSC termogram letörése látható. A röntgen és TEM vizsgálatok alapján újrakristályosodás nem lép fel. Így megállapítható, hogy keménység csökkenését elsősorban az üregek és repedések keletkezése okozza. Összefoglalva, tehát a szobahőmérsékleten tömörített tiszta réz és a kompozit anyag összehasonlításából látszik, hogy a szén nanocsövek hatására a rácshiba szerkezet termikus stabilitása jelentősen megnövekedett. Azonban a szén nanocsövek hazzáadásának eredményeként gyengült a szemcsék közötti kötés, ami intenzívebb üreg és repedés keletkezéshez vezetett. Eredményeim azt mutatják, hogy az utóbbi hatás gyengébb, így a CNT hozzáadása az egész vizsgált hőmérséklet tartományon (300-1000 K) növeli az anyag keménységét.

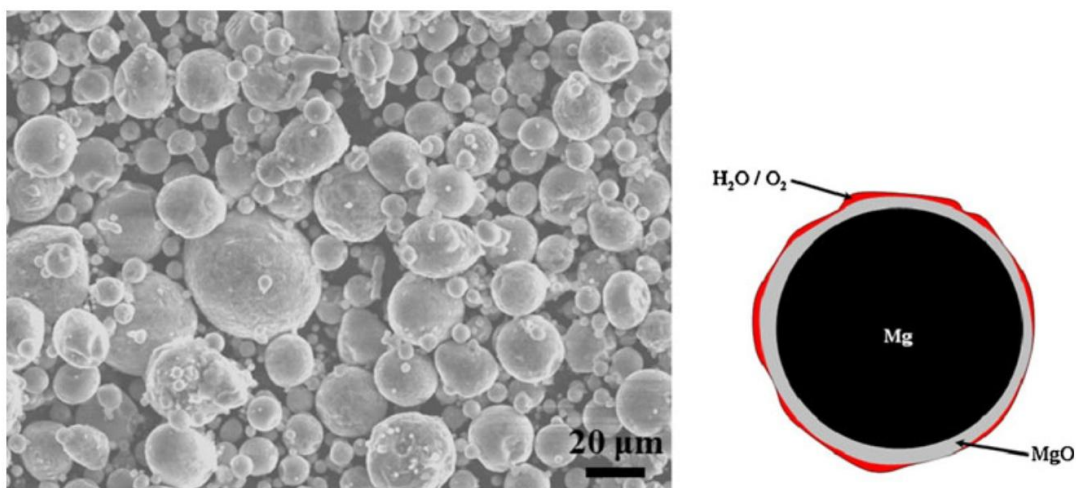
A magas hőmérsékleten tömörített kompozit keménysége minden hőmérsékleten kisebb, mint a szobahőmérsékleti, köszönhetően a kisebb rácshiba sűrűségének és a nagyobb porozitásnak (lásd 3.9a-c. ábra és 3.3. táblázat). Meg kell jegyezni, hogy a porozitás miatt körülbelül 600 K hőmérséklet fölött a tömörített-Cu minta keménysége nagyobb, mint a Cu-CNT-373 kompozité. 1000 K hőmérsékleten az újrakristályosodás a tiszta réz mintákban és a nagy porozitás a Cu-CNT-373 kompozitban hasonló lágyulást eredményezett, ahogy azt egyenlő keménységük mutatja.

4. Kvázikristályos fázissal erősített UFG magnézium [S4, S5]

4.1. Előállítási körülmények és mikroszerkezet

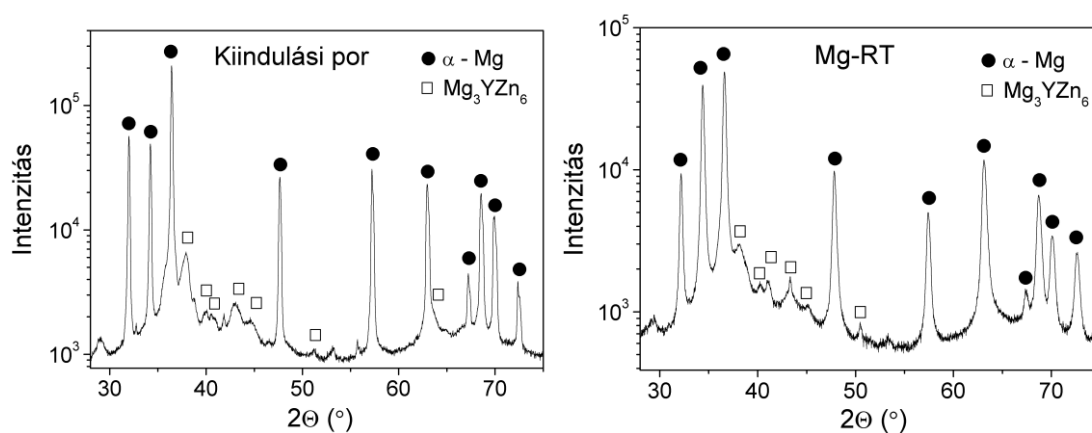
A kiindulási por nagynyomású porlasztásos technikával lett gyártva, kémiai összetétele 95 at.% Mg, 4,3 at.% Zn és 0,7 at.% Y. Az olvadék áramlási sebessége 1 kg/perc, az Ar gáz nyomása 5 MPa volt. Ezt követően a port előtömörítették, majd nagynyomású csavarással érték el a végső tömörséget. A HPT során alkalmazott nyomás 2,5 GPa, a fordulatok száma 10 volt, az eljárás két különböző hőmérsékleten lett elvégezve: szoba- és 373 K hőmérsékleten. A korong alakú minták végső átmérője 20 mm, a vastagsága 0,8 mm lett. A mintákat Dél-Koreában a Pohang University of Science and Technology munkatársai készítették. A továbbiakban a szoba- és 373 K hőmérsékleten szinterelt mintát Mg-RT és Mg-373 megnevezéssel fogom rövidíteni.

A porlasztott kiindulási por szerkezetét mutatja az 4.1. ábra. A por felszínén látható érdesség oxidréteg jelenlétére utal. Ezt az oxid réteget biztonsági okokból, mesterségesen alakították ki, hogy megelőzzék a magnézium ötvözet meggyulladását levegőn.



4.1. ábra. Pásztázó elektronmikroszkópi kép a kiindulási porról és a porszemcsék sematikus szerkezete.

Az oxidréteg vastagságának mérése érdekében a felületet Ar ionokkal fokozatosan eltávolították és lépésenként mérték a kémiai összetételt Auger-elektron spektroszkópia segítségével. Az oxid réteg mért vastagsága 48 ± 5 nm lett. A szemcsék sematikus képe a 4.1. ábra jobb oldalán látható. A kezdeti por és a tömörített minták fázisösszetétel röntgen diffrakcióval is meghatároztam. A 4.2. ábra mutatja a kiindulási Mg porról és a szobahőmérsékleten tömörített mintáról készült röntgen diffraktogramokat. Mind a kezdeti porban és a tömörített anyagokban ikozaéderes kvázi-kristályos Mg_3YZn_6 fázist (továbbiakban I-fázis) azonosítottam a hexagonális α -Mg mellett. Az I-fázis speciális szerkezetének köszönhetően több különleges fizikai tulajdonsággal is rendelkezik, mint nagy keménység, a jó hővezető képesség és az alacsony sűrűlési együttható [126]. Az I-fázis jelenléte megfelel az irodalomban található tapasztalatoknak, miszerint α -Mg mátrixban akkor keletkezik, ha Zn/Y arány az 5-7 tartományban van (esetemben ez 6,1) [127,128]. A kvázi-kristályos fázis arányát a legerősebb Mg_3YZn_6 diffrakciós csúcs ($2\theta = 38,44^\circ$) és α -Mg csúcs ($2\theta = 36,62^\circ$) arányával becsültem meg, amire 11 ± 3 % adódott minden vizsgált anyag esetén. Megjegyzem, hogy a MgO fázisnak nem volt nyoma a diffraktogramokon. Ennek oka az oxid kis térfogathányada, ami a réteg vastagságából és a porszemcsék méretéből 0,2-1% -ra becsülhető, és/vagy amorf szerkezete.



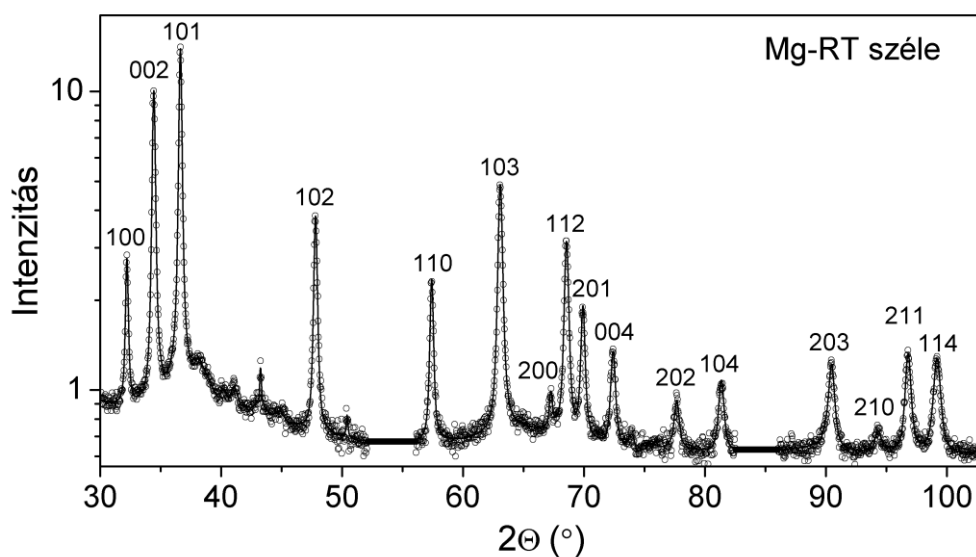
4.2. ábra. Röntgen diffraktogramok logaritmusos intenzitás skálán a kiindulási Mg porról és a szobahőmérsékleten tömörített mintáról.

A TEM segítségével meghatározott szemcseméretet, valamint az CMWP eljárással kapott krisztallitméretet, diszlokáció sűrűséget és ikerhatár valószínűséget a 4.1. táblázat tartalmazza.

4.1. táblázat. A szobahőmérsékleten (RT) és 373 K-en tömörített minták szemcsemérete (d), felülettel súlyozott krisztallitmérete ($\langle x \rangle_{area}$), diszlokációsűrűsége (ρ) és ikerhatár valószínűsége (β).

Minta	d (nm)	$\langle x \rangle_{area}$ (nm)	ρ (10^{14} m^{-2})	β (%)
RT, középpont	350	58 ± 6	$5 \pm 0,5$	$0 \pm 0,1$
RT, félsugár	325	54 ± 5	$6,5 \pm 0,7$	$0 \pm 0,1$
RT, széle	150	36 ± 4	$5 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,1$
373 K, középpont	500	62 ± 6	$3,6 \pm 0,4$	$0 \pm 0,1$
373 K, félsugár	300	64 ± 6	$3,8 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,1$
373 K, széle	500	53 ± 5	$5 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,1$

A mikroszerkezeti paraméterek a korong középpontján, a sugár felénél (félsugár) és a szélén lettek meghatározva. 4.3. ábra egy CMWP illesztés eredményét mutatja a szobahőmérsékleten tömörített minta szélén.



4.3. ábra. CMWP illesztés eredménye a szobahőmérsékleten tömörített minta szélén felvett diffraktogramon. A körök a mért diffraktogramot mutatják, a folytonos vonal az illesztett elméleti függvényt.

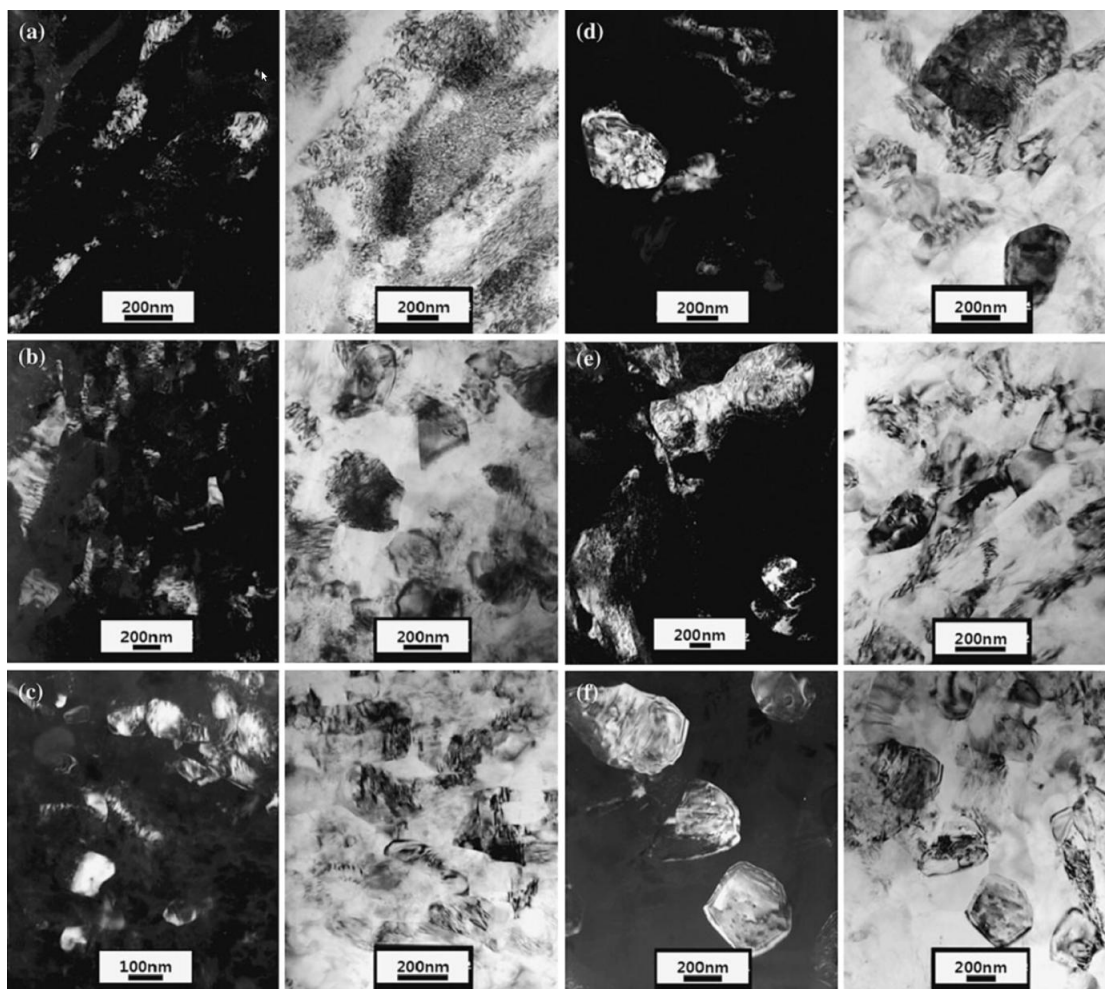
A 4.1. táblázat alapján mindkét mintára megállapítható, hogy a mikroszerkezeti paraméterek nem változnak jelentősen a sugár mentén. Magasabb hőmérsékleten a rácshibák annihilációja könnyebb, így a 373 K-en tömörített minta diszlokációsűrűsége

($3,6 - 5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$) kisebb, mint a szobahőmérsékleten tömörített minta ($5 - 6,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$) esetén. Hasonló okok miatt a magasabb hőmérsékleten tömörített minta krisztallitmérete nagyobb, ami összhangban van a TEM vizsgálatokból nyert szemcseméretetek közötti összefüggéssel (lásd később).

Az ikresedés mindkét minta esetén kis mértékű, csupán a minták szélén és a 373 K-en tömörített minta felsugaránál láthatóak. Az ikrek hiányát valószínűleg a viszonylag kis szemcseméret okozza. Hexagonális kristályszerkezetű anyagokban általában igaz, hogy a szemcseméret csökkenésével csökken az ikresedés mértéke [129].

Az $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ és $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk aránya rendre 70, 10 és 20% mindkét mintára függetlenül a helytől. Az $\langle a \rangle$ típusú diszlokációk nagy aránya a rövid Burgers-vektoruknak köszönhető. Mivel a diszlokációk energiája a Burgers-vektoruk hosszának négyzetével arányos, így ennek a legkisebb az energiája a három diszlokáció fajta közül. Az ikrek hiánya és a $\langle c \rangle$ és $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk viszonylag nagy száma arra utal, hogy a hexagonális kristály c-irányában történő deformációt ezen diszlokációk mozgása és nem az ikresedés eredményezi.

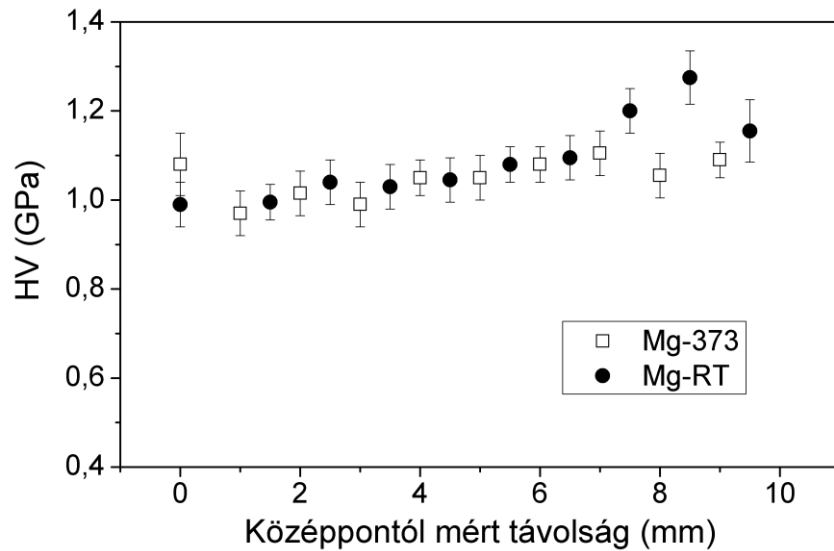
A 4.4. ábrán látható sötét és világos látóterű TEM kép-párok a szemcseszerkezetet mutatják. Látható, hogy a szemcseméret a korong minden részén az ultrafinom szemcsés tartományban van, ami a tömörítő eljárás során alkalmazott nagymértékű képlékeny alakítás következménye. A rácshibák mozgására gyakorolt akadályozó hatása miatt, az I-fázis jelenléte ugyancsak hozzájárulhatott a szemcseméret csökkenéshez. Érdeemes megjegyezni, hogy a HPT során kialakult szemcseszerkezet finomabb, mint más SPD eljárással gyártott Mg minta esetén [130–138]. Összehasonlításképpen, az ugyanilyen kémiai összetételű porból 10:1, 15:1 és 20:1 arányú sajtolással tömörített minta szemcsemérete egy nagyságrenddel nagyobb, mint esetünkben [139].



4.4. ábra. Sötét és világos látóterű TEM kép-párok az Mg-RT minta (a) közepéről, (b) felsugaráról és (c) széléről, valamint az Mg-373 minta (d) közepéről, (e) felsugaráról és (f) széléről.

4.2. A mikroszerkezet és mechanikai tulajdonságok kapcsolata

A 4.5. ábra a Vickers-mikrokeménységet mutatja a HPT korong közepétől mért távolság függvényében. A keménységet 500 g terheléssel 10 másodperces tartási idővel mértem. A 373 K-en tömörített minta keménysége nem változik jelentősen a sugár mentén, viszont a szobahőmérsékleten gyártott minta keménysége enyhén nő.



4.5. ábra. A tömörített minták Vickers-keménysége (HV) a középponttól mért távolság függvényében.

A folyáshatár kiszámítható a diszlokációsűrűségből a Taylor-formula alapján:

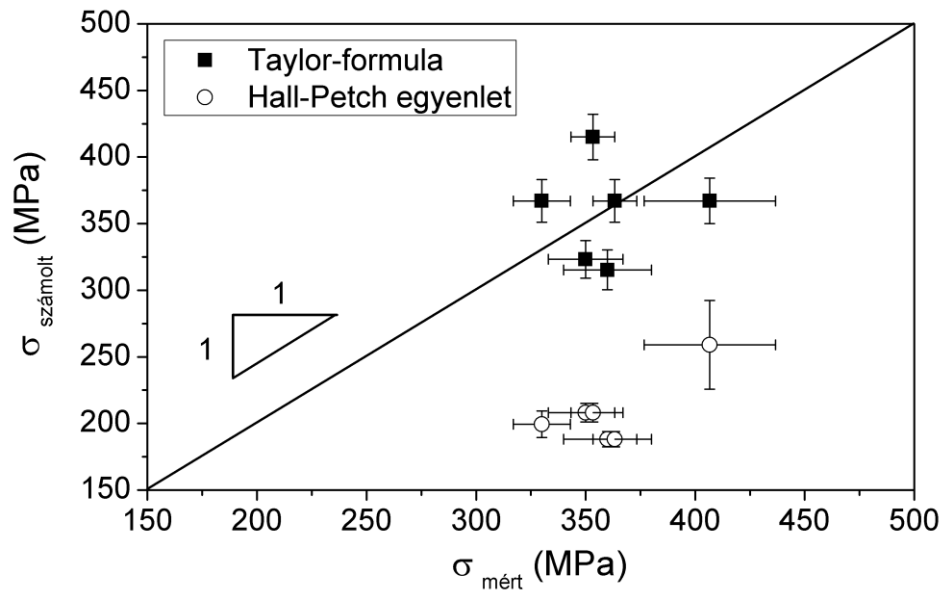
$$\sigma_{Taylor} = \sigma_0^T + \alpha \cdot M^T \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho}, \quad (4.1)$$

ahol σ_0^T egy küszöbfeszültség (25 MPa [140]), α egy konstans (0,5-nek lett választva, mivel főleg bazális és prizmatikus $\langle a \rangle$ -típusú diszlokációk vannak az anyagban [141]), M^T a Taylor-faktor (az értéke 4,5 hexagonális, textúramentes polikristályos Mg esetén [141]), G a nyírási modulus (17 GPa [142]) és b a Burgers-vektor hossza (0,4 nm). A folyáshatár számítható a Hall-Petch egyenlet alapján is:

$$\sigma_{HP} = \sigma_0^{HP} + k \cdot d^{-0,5}, \quad (4.2)$$

ahol σ_0^{HP} egy küszöbfeszültség (131 MPa [143]), k a Hall-Petch meredekség (1280 MPa·nm^{0,5} [143]). Fontos megjegyezni, hogy a σ_0^{HP} és k közölt értéke csak a 100-1000 nm szemcseméret tartományon érvényes. Ahogy a 4.6. ábra mutatja, a Taylor egyenletből számított folyáshatár jól egyezik a mért értékekkel, ellentétben a Hall-Petch egyenlet által jósolt adatokkal. Tehát elsősorban a diszlokációk közötti kölcsönhatás határozza meg az anyag keménységét, hasonlóan, mint a réz mátrixú szén nanocső kompozitok esetén (lásd 3.3. fejezet). A kisebb eltérések a Taylor egyenletből számolt és mért folyáshatár között a nagyszögű szemcsehatároknak (melyek nem diszlokációkból állnak) és az α paraméter változásának (diszlokációk konfigurációja és típusa kissé változhat a HPT korong sugara mentén) tulajdonítható. Mivel a (4.1)

egyenletben nem volt szükséges a kvázikristályos részecskék erősítő hatásának figyelembe vétele, azért itt is megállapítható, hogy erősítő hatásuk csupán indirekt módon jelentkezik a diszlokációsűrűség megnövelése által.



4.6. ábra. A Taylor és Hall-Petch egyenletek alapján számolt folyáshatár a mért folyáshatár függvényében.

5. Oxid nanoszemcséket tartalmazó ultrafinom szemcsés cink [S6 - S8]

5.1. Kiindulási mikroszerkezet

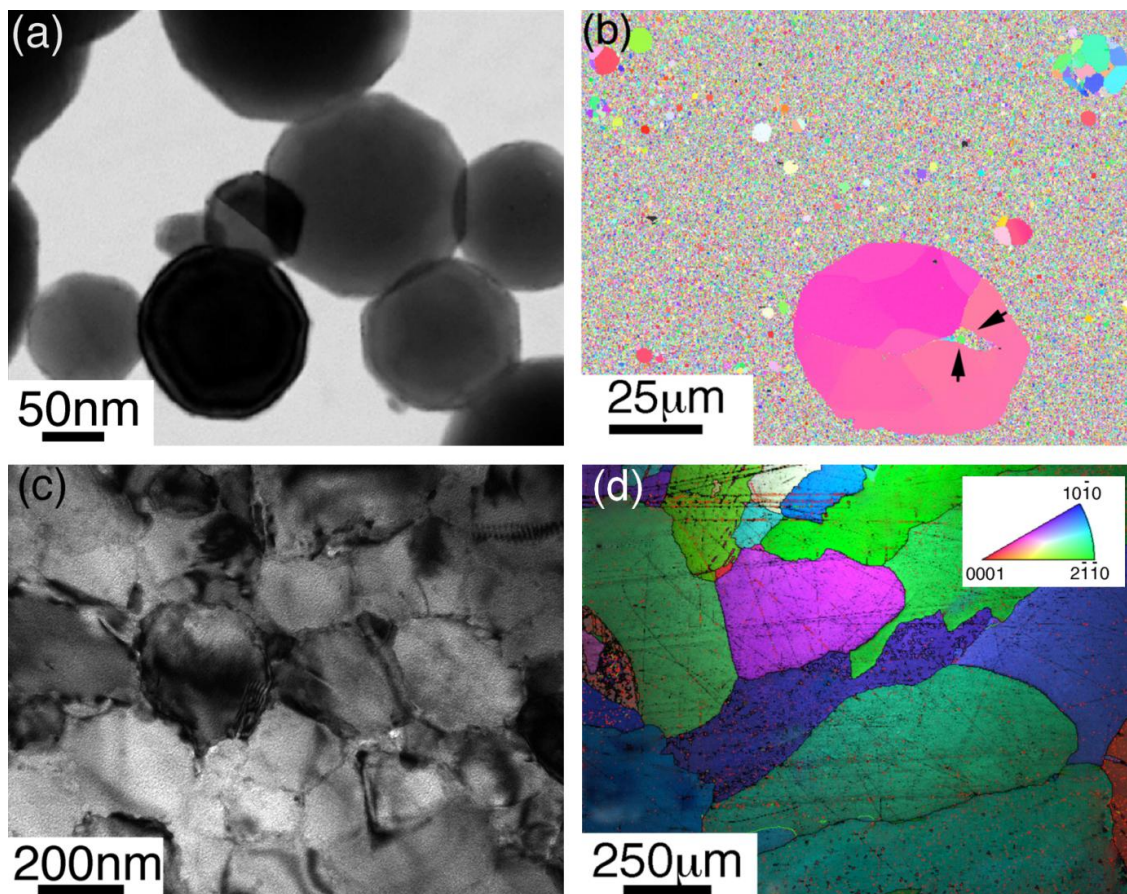
Kétfajta nagytisztaságú anyagot vizsgáltam, egy ultrafinom szemcsés és egy durvaszemcsés (coarse-grained, CG) cinket. Az angol elnevezésük után a továbbiakban UFG-Zn és CG-Zn néven fogok hivatkozni rájuk. A szennyező kémiai elemeket és azok koncentrációját az 5.1. táblázat tartalmazza mindkét mintára.

5.1. táblázat. A szennyező kémiai elemek atomszázalékos aránya a kiindulási Zn porban, valamint a nagyszemcsés cinkben.

Minta	Pb	Cu	Cd	Al	Sn	Fe
Zn por	0,002%	0,006%	0,0002%	0,005%	< 0,003%	-
CG-Zn	0.00005%	-	0.00002%	-	-	0.00003%

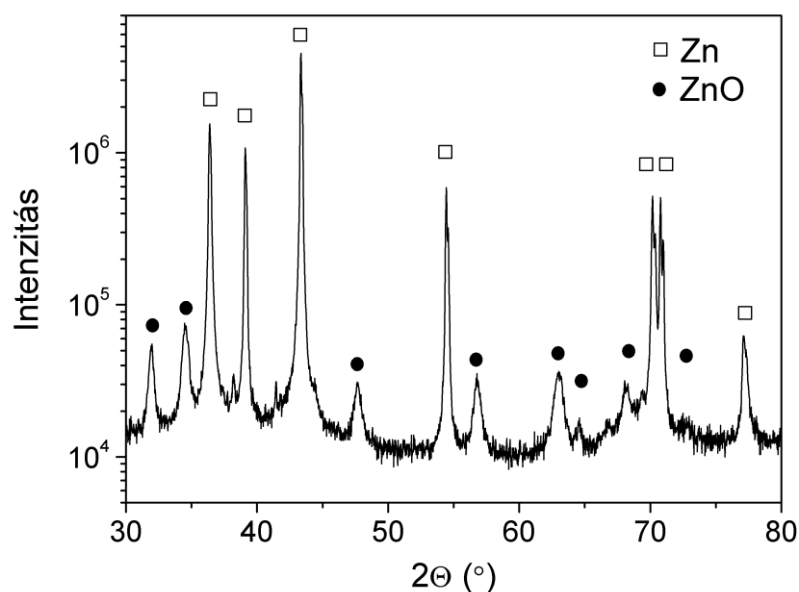
Az öntött nagyszemcsés cinket a Vieille Montagne Angleur (Umicore) cég szállította, 100 mm hosszú és 6 mm átmérőjű henger formájában. Az ultrafinom-szemcsés cink SPS módszerrel lett tömörítve. A tömörítés 125 MPa nyomáson 300 °C hőmérsékleten 5 perc alatt lett elvégezve, és az arkhimédész módszerből meghatározott relatív tömegsűrűség 97% lett. Az SPS módszerről részletesebb információkat az 1.2.3. fejezet szolgáltat az irodalmi áttekintésben. A mintakészítést francia partnereink végezték.

Az 5.1a-d. ábrák mutatják a kezdeti por, az ultrafinom szemcsés és durvaszemcsés cink mikroszerkezetét. A kiindulási por szemcséi sokszög alakúak, az átlagos szemcseméretük 150 nm (lásd 5.1a. ábra). Az 5.1b. ábrán látható EBSD kép az UFG-Zn minta szemcseszerkezetét mutatja. Az EBSD minták mechanikai csiszolással (P4000-es SiC papírral) és polírozással (StruersTM OP-S szuszpenzióval) lettek előkészítve. Az eljárás körülbelül 20 percet vett igénybe. A szerkezet bimodális, néhány több 10 µm átmérőjű szemcse épült be az ultrafinom szemcsés mátrixba. A nagyobb szemcsék valószínűleg a tömörítési eljárás során keletkeztek. Ezt támasztja alá, hogy az 5.1b. ábrának nyíllal megjelölt részén a nagy szemcsébe UFG tartomány záródott be.



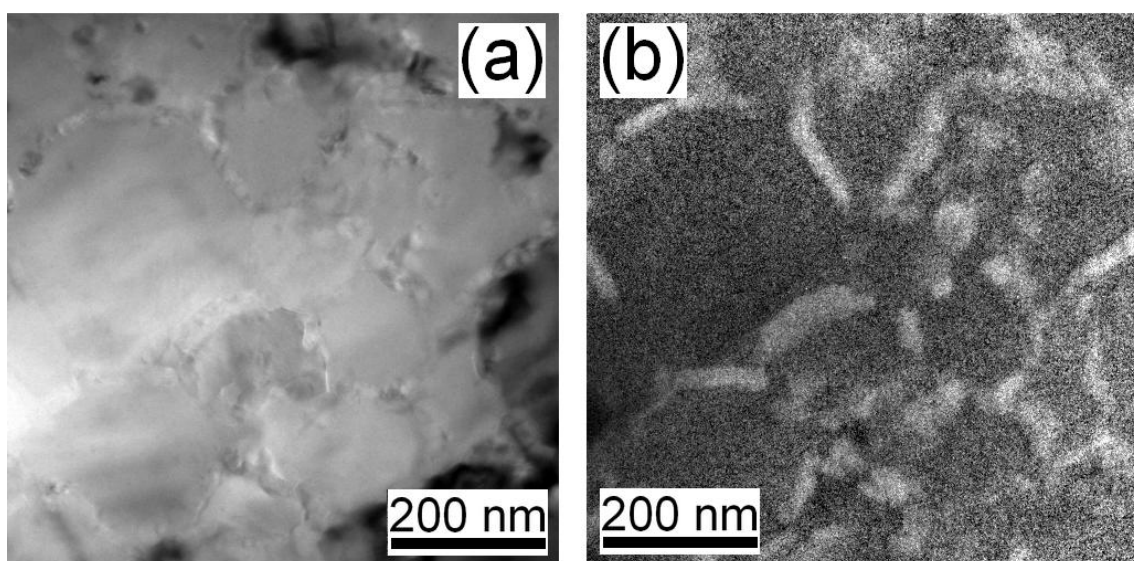
5.1. ábra. (a) TEM felvétel a kezdeti porról. (b) EBSD és (c) TEM képek a porból tömörített UFG-Zn mintáról, valamint (d) EBSD kép mutatja a CG-Zn minta szemcseszerkezetét. A színek megfelelnek a szemcseorientációnak, és az egyes színekhez tartozó irányokat a (d) ábra felső sarkában látható szabványos sztereografikus háromszög mutatja.

Az 1 μm -nél nagyobb átmérőjű szemcsék térfogathányada 0,1% alatti, így a jelenlétük valószínűleg nincs különösebb hatással mechanikai tulajdonságokra. Az 5.1c. ábrán látható kép a minta UFG tartományáról készült. A TEM vizsgálatokból meghatározott szemcseméret 220 nm. A CG-Zn minta mikroszerkezete EBSD segítségével lett tanulmányozva. A kezdeti minta szemcsemérete 780 μm , egyes területeken a szemcsék kissé elnyúlt alakúak. Mind az UFG-Zn, mind a CG-Zn minták véletlen kristálytani orientációjúak. A finomabb szemcséjű mintában a röntgendiffrakciós vizsgálatok során jelentős mennyiségű ZnO nyomát találtam (lásd 5.2. ábra). A ZnO fázis valószínűleg a por felületén alakult ki. Ennek oka, hogy tömörítés előtt a port tartalmazó kapszulát levegőn törték fel és utána szállították az SPS berendezés grafit mintatartójába. Az oxidkoncentrációt a két fázis diffrakciós csúcsainak összterülethányadából határoztam meg, értéke $0,14 \pm 0,01$.



5.2. ábra. Röntgen diffraktogram az UFG-Zn mintáról.

Az oxidfázis mátrixban való elhelyezkedését és mennyiségét energiaszűrt TEM segítségével is vizsgáltuk. Az 5.3. ábrán látható egy világos látóterű TEM kép és a hozzá tartozó oxigén elemtérkép.



5.3 ábra. Az UFG-Zn minta ultrafinom szemcsés tartományáról készült (a) világos látóterű TEM kép és a (b) hozzá tartozó oxigén elemtérkép. Az elemtérképen a világos helyek a magasabb oxidkoncentrációt jelzik.

Megállapítható, hogy a ZnO fázis jelentős része a szemcsehatárokon található. Az energia-szűrt TEM (EFTEM) képek alapján a ZnO meghatározott aránya 0,15, ami jól egyezik a röntgen vizsgálatból kapott mennyiséggel. Megjegyzem, hogy a ZnO fázis

első röntgensúcsának szélességéből a Scherrer-formula alapján számolt krisztallitméret ~ 20 nm, ami az oxigéntérképen látható ZnO részecskék vastagságával egyezik meg.

5.2. Mechanikai viselkedés széles deformációsebesség tartományban

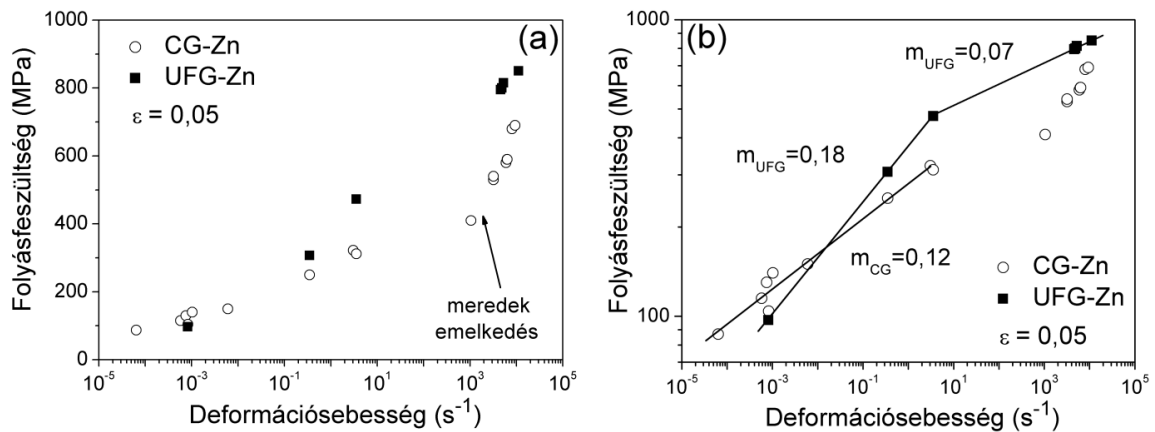
A mechanikai tulajdonságok vizsgálatához a deformációsebesség függvényében 6 mm átmérőjű 3,3 mm magasságú hengerek lettek kialakítva. A minták alacsony sebességű $6,7 \cdot 10^{-5}$ - $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ deformációját egytengelyű összenyomással valósítottuk meg (Instron 1195). A magas deformációsebességeket Hopkinson-féle ütközési eljárással értük el (DIHPB, lásd 2.2. fejezet). Az ütközési vizsgálat során elért maximális deformációsebesség 10^4 s^{-1} volt. Néhány esetben, a deformáció korlátozásának céljából a mintát egy nagy szilárdságú wolfram ötvözetből készült gyűrű középső részébe helyeztük. Ebben az esetben a gyűrű magassága szabta meg az elérhető deformációt.

Az 5.4a. ábrán a folyásfeszültséget ábrázoltam a deformációsebesség logaritmusának függvényében. A folyásfeszültségnek a feszültség-deformáció görbékről leolvasott 5% deformációnak megfelelő feszültséget tekintettem. Látható, hogy a folyásfeszültség nő a deformációsebesség függvényében, és a 10^4 s^{-1} maximális deformációsebességnél elért érték 850 MPa az UFG-Zn és 690 MPa a CG-Zn mintákra. Az 5.4b. ábra mutatja a mérési eredményeket kettős logaritmikus skálával. $3,5 \text{ s}^{-1}$ -nél kisebb deformációsebességek mellett lineáris összefüggés látható a deformációsebesség logaritmus ($\dot{\epsilon}$) és a folyásfeszültség (σ) logaritmus között. Ez a viselkedés a magas hőmérsékleti állandósult folyásra jellemző, amire a következő összefüggés teljesül:

$$\sigma \sim \dot{\epsilon}^m, \quad (5.1)$$

ahol m a sebességérzékenységi paraméter. Az m értéke $0,12 \pm 0,02$ és $0,18 \pm 0,01$ az MC-Zn és UFG-Zn minták esetén az alacsony deformációsebesség tartományban. A viszonylag nagy m és az, hogy az (5.1) összefüggés teljesül, azt mutatja, hogy alacsony deformációsebesség esetén a képlékeny alakváltozást termikusan aktivált mechanizmusok vezérlik, mint például a diszlokáció mászás és/vagy a szemcsehatár csúszás. Ez magyarázható azzal, hogy a mérések magas homológ hőmérsékleten lettek elvégezve (a szobahőmérséklet cink esetén megfelel a 0,43 homológ hőmérsékletnek, homológ hőmérsékletnek a kelvinben mért olvadásponttal normált hőmérsékletet

nevezzük). Megjegyzem, hogy az ultrafinom szemcsés minta folyáshatára nagyon kis deformációsebességek mellett kisebb, mint a durvaszemcsésé, ami látszólag ellentmondás. Ennek oka, hogy a három nagyságrenddel kisebb szemcseméret sokkal nagyobb szemcsehatár hányadot jelent, melyben gyorsabb a diffúzió. Így a szemcsehatár menti diffúzió által kontrollált mechanizmusok (például szemcsehatárcsúszás) könnyebben mennek végbe, ami alacsonyabb folyásfeszültséget jelent azonos deformációsebesség mellett. Ez az oka az UFG minta nagyobb sebességérzékenységi paraméterének is [144].



5.4 ábra. A szobahőmérsékleten elvégzett összenyomó vizsgálatokból kapott eredmények. (a) Az 5% deformációhoz tartozó feszültség a deformációsebesség logaritmusának függvényében, valamint (b) az adatok kettős logaritmikus ábrázolásban. A (b) mutatja a pontokra illesztett egyenes meredekségéből meghatározott sebességérzékenységi paramétert (m) is.

Az 5.4b. ábrán látható, hogy az ultrafinom szemcsés minta esetén az (5.1) összefüggés érvényben marad még magas $\dot{\varepsilon}$ tartományban is ($3,5 \cdot 10^4 s^{-1}$), habár a sebességérzékenységi paraméter értéke $0,07 \pm 0,01$ nagyságúra esik. Érdeemes megjegyezni, hogy hasonló csökkenés látható m értékében az CG-Zn mintában a $3,5 - 10^3 s^{-1}$ deformációsebesség tartományon, de a kevés mérési adat miatt ez nem értékelhető ki. A sebességérzékenységi paraméter csökkenése a dinamikus deformáció tartományában, nagyszemcsés cink esetén az irodalomból ismert [145].

A nagyszemcsés cink esetén $10^3 s^{-1}$ deformációsebesség fölött meredek emelkedés figyelhető meg a folyásfeszültségben (lásd 5.4a. ábra), amit általában (de nem kizárólag, lásd 1.3.3. fejezet) a viszkózus diszlokáció fékeződéssel indokolható [51]. Ebben az esetben a diszlokációra ható erő (τb) arányos a diszlokációk sebességével (v):

$$\tau b = Bv, \quad (5.2)$$

ahol τ a diszlokáció csúszósíkjában a Burgers-vektor irányába ható csúsztató feszültség, b a Burgers vektor átlagos nagysága (0,4 nm) és B a fékeződési együttható [51]. A deformációsebesség megadható a diszlokációk átlagos sebességének segítségével:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\rho_m b v}{M}, \quad (5.3)$$

ahol ρ_m a mozgó diszlokációk sűrűsége és M a Taylor-faktor ($M = 4,5$ véletlen orientációjú hexagonális kristály esetén [141]). Felhasználva a csúsztató feszültség és az egytengelyű összenyomás feszültsége közötti összefüggést ($\sigma = M\tau$), valamint az (5.2) és (5.1) egyenleteket, a feszültség és deformációsebesség közötti következő összefüggést kaphatjuk:

$$\sigma = \frac{BM^2}{\rho_m b^2} \dot{\epsilon}, \quad (5.4)$$

A fékeződési együttható megadható, mint:

$$B = B_e + B_f \left(\frac{T}{300} \right), \quad (5.5)$$

ahol a B_e az elektron és B_f a fonon fékezéssel kapcsolatos. B_f körülbelül egy nagyságrenddel nagyobb, mint B_e , ezért szobahőmérsékleten az előbbi adja a lényeges járulékot. Emellett B függ az anyagban lévő diszlokáció csúszási rendszertől is, így én egy átlagos 10^{-4} Nsm^{-2} értéket választottam [146]. A mechanikai vizsgálatokból kapott σ és $\dot{\epsilon}$ adatokból az (5.4) egyenlet alapján számolt mozgó diszlokációk sűrűsége $0,3 - 1,7 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2}$ tartományban található. Fontos, hogy ez az eredmény csak a nagyszemesítés cink esetén és 10^3 s^{-1} -nél nagyobb deformációsebességek mellett érvényes, ahol a viszkózus diszlokáció fékeződés fellép.

Megjegyzem, hogy a hőmérséklet általában megnő a dinamikus összenyomás során, ami az (5.5) egyenletnek megfelelően a B paraméter változását eredményezi. Vizsgáljuk meg, hogy ez milyen hatással van a mozgó diszlokációk számára tett becslésünkre! Feltehető, hogy a gyors deformáció során a plasztikus munka (W_p) 90%-a hővé alakul. Így a minta hőmérsékletének növekedése megbecsülhető a következő összefüggéssel:

$$\Delta T = \frac{0,9W_p}{\rho_{mass}c_p}, \quad (5.6)$$

ahol ρ_{mass} a cink tömegsűrűsége (7140 kgm^{-3}) és c_p a cink fajhője ($390 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$). A képlékeny alakításhoz szükséges munka a feszültség-deformáció görbékből lett meghatározva. A legmagasabb deformációsebességhez (10^4 s^{-1}) tartozó érték $3,9 \cdot 10^8 \text{ Jm}^{-3}$. Ezt az értéket behelyettesítve az (5.6) egyenletbe azt kapjuk, hogy a hőmérséklet maximális megnövekedése 127 K volt a dinamikus összenyomás során. Bár a minta hőmérséklete így eléri a 427 K értéket (homológ hőmérséklet $0,61$), a DIHPB eszköz anyagát alkotó wolfram ötvözet és a cink jó hővezetése miatt hamar el is veszíti. Számszerűsítve, a lehűléshez szükséges idő (Δt) becsülhető, mint

$$\Delta t = \frac{\Delta Q x}{k A \Delta T}, \quad (5.7)$$

ahol a hőleadás (ΔQ) egyenlő a plasztikus munka (W_p) 90 százalékával, k a cink hővezetési tényezője ($112 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), x a minta vastagsága (2 mm) és A a minta wolfram rúddal érintkező felülete az összenyomás végén (92 mm^2). Feltételezve, hogy a rúd mindvégig szobahőmérsékletű (ami jogos nagy tömege és jó hővezetése miatt), a lehűlés ideje $5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$. Tehát a deformáció során, ami körülbelül 10^{-4} s ideig tart (a deformációsebességből becsülve) a minta hőmérséklete eléri a 427 K -t, majd gyorsan, $5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ alatt lehűl. A hőmérséklet változása megnöveli B értékét körülbelül 40 százalékkal, így ez nem jelent nagyságrendi változást a számított mobil diszlokációsűrűségben. Hasonlóan, ha textúra alakul ki a deformáció során, akkor az M paraméter változása sem vezet jelentős különbséghez. Tehát a nagyszemcsés cinkben mozgó diszlokációk sűrűségére jó nagyságrendi becslés a 10^{11} m^{-2} .

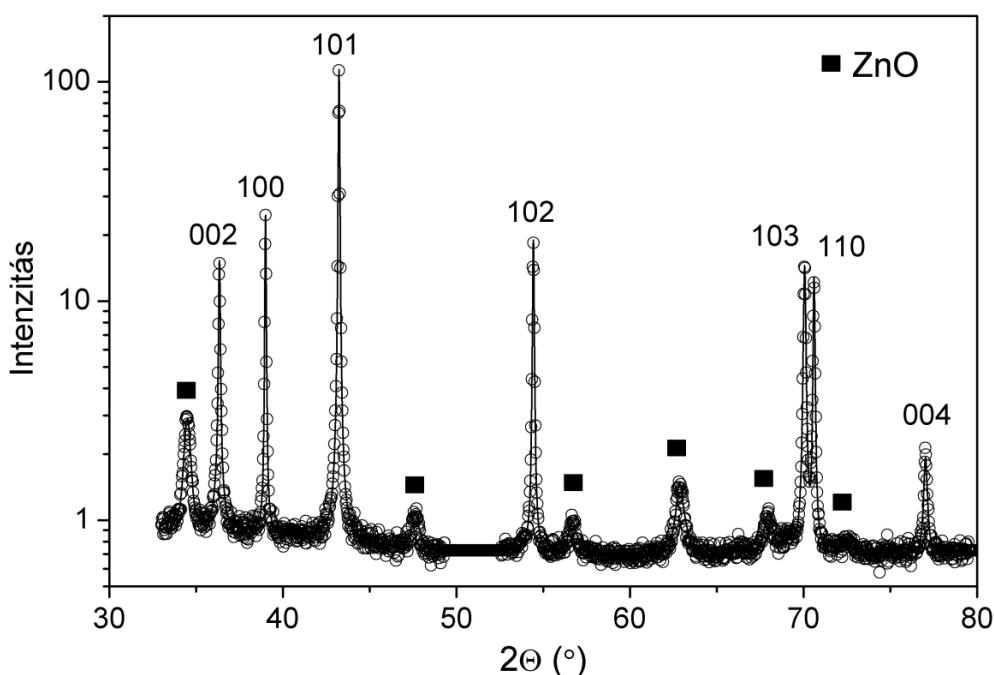
Az UFG-Zn minta esetén éles növekedés nem tapasztalható a folyásfeszültségben még nagy deformációsebesség mellett sem (lásd 5.4a. ábra), ami arra utal, hogy a viszkózus diszlokáció fékeződés elhanyagolható ebben az anyagban. Ez magyarázható az ultrafinom szemcsés minta nagy diszlokációsűrűségével (röntgen vonalprofil analízis alapján $\sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$) és kis szemcseméretével ($\sim 220 \text{ nm}$), amik gátolják a diszlokációk gyorsulását és így a viszkózus diszlokáció fékeződés fellépéséhez szükséges nagy sebesség elérését. A diszlokációk maximális sebessége az (5.3) egyenlet alapján becsülve 1 ms^{-1} , ami kevesebb, mint ezred része a közegbeli hangsebességnek. A számításhoz feltételeztem, hogy a röntgen vonalprofilból meghatározott

diszlokációsűrűség azonos nagyságrendű, mint az (5.3) egyenletben szereplő mozgó diszlokációk sűrűsége.

A következőkben bemutatom a kvázisztatikus és a dinamikus összenyomás során bekövetkező mikroszerkezeti változásokat az UFG-Zn és CG-Zn minták esetén.

5.3. Ultrafinom szemcsés cink mikroszerkezete különböző deformációsebességű összenyomást követően

A deformációt követő mikroszerkezetet röntgen vonalprofil analízis és transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével tanulmányoztam. A röntgen vonalprofilokat CMWP módszerrel értékeltem ki.



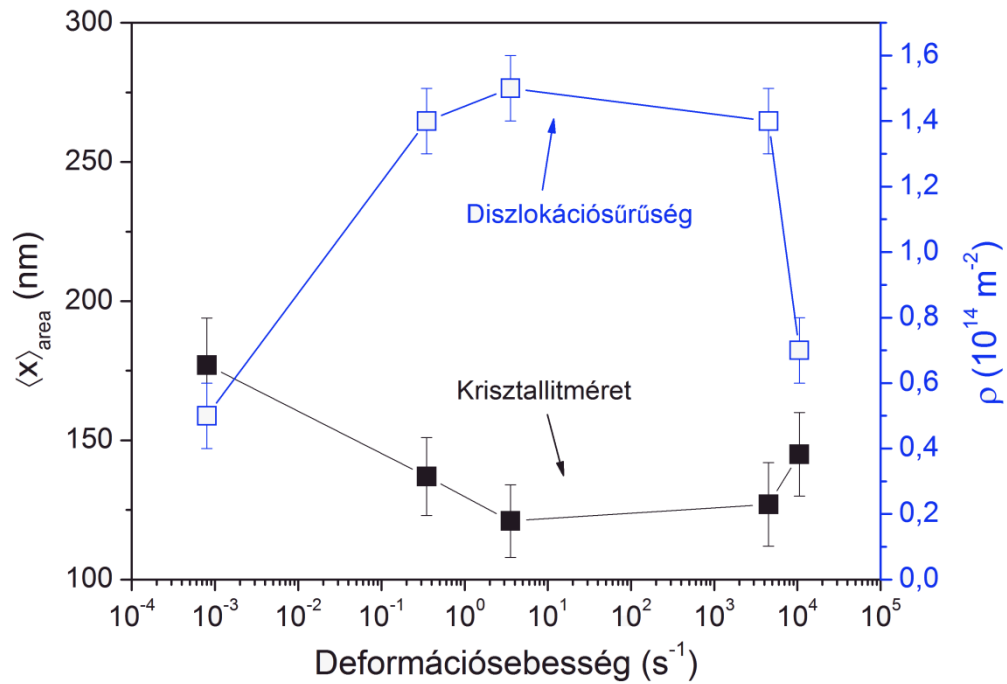
5.5. ábra. CMWP illesztés (részlet) a $3,56 \text{ s}^{-1}$ deformációsebességű összenyomást elszenvedett UFG-Zn minta esetén. A körök a mért diffraktogramot mutatják, a folytonos vonal az illesztett elméleti függvényt.

Egy illesztés eredménye látható az 5.5. ábrán logaritmusos intenzitás skálán a $3,56 \text{ s}^{-1}$ deformációsebességgel alakított UFG-Zn minta esetén. Az 5.5. ábra a diffraktogramnak csak egy részletét mutatja, összesen körülbelül 20 csúcsra zajlott az illesztés. A módszerből meghatározott felülettel súlyozott átlagos kristallitméretet és a diszlokációsűrűséget az 5.6. ábra mutatja. A különböző deformációsebességekhez és

deformációkhoz tartozó $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ és az $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk relatív hányadát az 5.2. táblázat tartalmazza. A kiindulási minta krisztallitmérete (202 ± 20 nm) nagyon közel van a TEM felvételekből meghatározott 220 nm értékhez, ami a szubszemcseszerkezet hiányára utal. Fontos kihangsúlyozni, hogy a Debye-Scherrer diffrakciós gyűrűk foltossága miatt a röntgen vizsgálatból meghatározott mikroszerkezeti paraméterek csak az UFG tartomány mikroszerkezetét jellemzik. A foltok az 5.1b. ábrán látható nagyobb szemcséknek tulajdoníthatók. A gyűrűkben található foltok számát az 5.2. táblázat szintén tartalmazza. A szubszemcsék hiánya és a relatív alacsony diszlokációsűrűség ($0,7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$) az SPS tömörítési eljárás magas hőmérsékletével (300 °C, 0,83 homológ hőmérséklet) magyarázható. Az ikerhatár gyakoriság mind a kezdeti, mind a deformált mintákban a 0,05%-os észlelési küszöb alatt volt. A 0,05%-os ikerhatár gyakoriság azt jelenti, hogy az ikrek közötti átlagos távolság 600 nm. Ez körülbelül háromszor nagyobb, mint a szemcseméret, így megállapítható, hogy az ikrek szerepe az ultrafinom-szemcsés cink plasztikus deformációjában elhanyagolható. Ezt a megállapítást TEM vizsgálatok is megerősítették, valamint egybevág az irodalommal, ahol megmutatták, hogy a szemcseméret csökkenésével az ikresedés szerepe csökken [141,146–149].

Szoros térkitöltésű hexagonális kristályokban a bazális síkkal párhuzamos nyírási deformáció a könnyen csúszó $\langle a \rangle$ Burgers-vektorú diszlokációkkal történik. Azonban a kristálytani c-tengellyel párhuzamos nyírás $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk csúszásával, vagy ikresedés valósul meg (mindkettő elsősorban a piramidális síkokon). A $\langle c \rangle$ típusú diszlokációk részaránya általában elhanyagolható. A $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk keletkezése és mozgása nehéz a nagy Burgers-vektoruknak és a bazális síkon való szétválásuknak köszönhetően [150], így alacsony hőmérsékleten az ikresedés jelentősebb. Magasabb hőmérsékleten azonban a $\langle c + a \rangle$ diszlokációk kritikus csúsztatófeszültsége jelentősen csökken a piramidális csúszósíkon [151]. Így a kis szemcseméret mellett, a tömörítés és az azt követő deformációk nagy homológ hőmérséklete (0,43-0,83) is elősegíti a $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk aktivációját. Ez összhangban van a vonalprofil analízis eredményeivel, ami az ilyen fajta diszlokációk nagy hányadát mutatja (lásd 5.2. táblázat). Megjegyzem, hogy a kis szemcseméret miatt a szemcséken belüli diszlokációmozgás valószínűleg kiegészül a szemcsehatárok mentén zajló deformációval (például szemcsehatárcsúszással), ahogy korábbi tanulmányok [152] és az előző fejezetben bemutatott mechanikai vizsgálataim sugallják.

A $8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ deformációsebességű kvázisztatikus összenyomás után a mikroszerkezeti paraméterek (beleértve a diszlokációk típusát is) hibán belül változatlanok. Azonban a nagy intenzitású foltok eltűntek a Debye-Scherrer gyűrűkből (lásd 5.2. táblázat), ami a nagy szemcsék felaprózódását jelzi a deformáció során, így a meghatározott mikroszerkezeti paraméterek itt a teljes szerkezetet jellemzik. Tehát bár a vonalprofil analízis azonos eredményt adott a kezdeti és deformált mintára a teljes diszlokációsűrűség nagyobb és a kristallitméret kisebb az összenyomás után.



5.6. ábra. A diszlokációsűrűség és a kristallitméret alakulása a deformációsebesség függvényében.

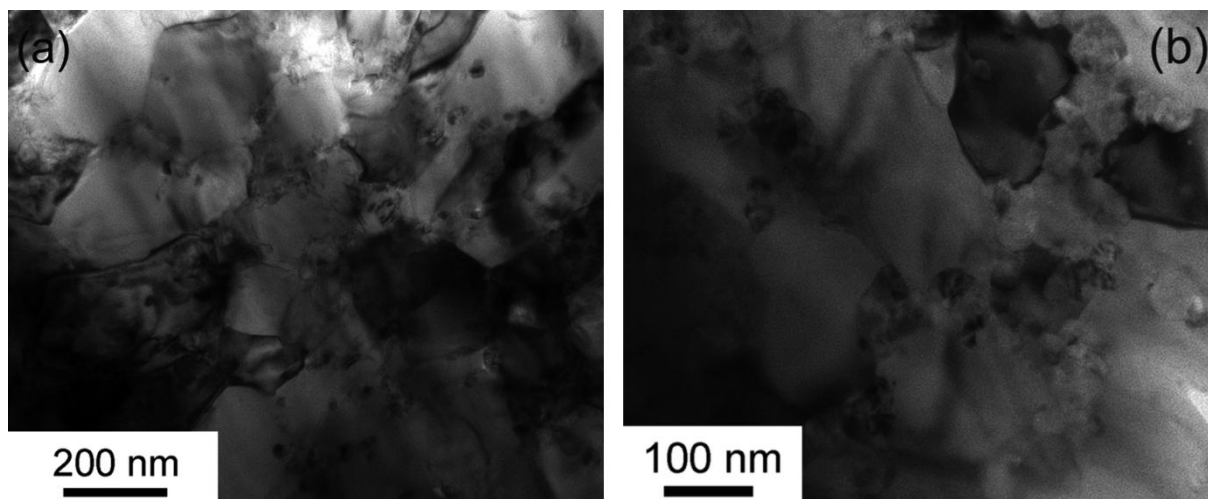
Az 5.6. ábrán látható, hogy $0,35 \text{ s}^{-1}$ deformációsebességig a diszlokációsűrűség nő és a kristallitméret csökken. A deformációsebesség további növekedése nem eredményezi ugyanezt a tendenciát. 4500 s^{-1} sebességű deformáció után a diszlokációsűrűség csökkenni kezd, míg a kristallitméret enyhén növekedni. Ez a jelenség dinamikus megújulás/újrakristályosodással bekövetkezésével magyarázható, amit a diffrakciós gyűrűkben látható foltok ismételt megjelenése is igazol (lásd 5.2. táblázat). Tekintve, hogy a gyors deformáció által okozott hőmérséklet növekedés ideje ($\sim 10^{-2} \text{ s}$, lásd előző fejezet) rendkívül rövid, ezért statikus újrakristályosodás nem várható. Az újrakristályosodás valószínűleg dinamikusán megy végbe.

5.2. táblázat. Az elszennvedett deformáció, az $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ és az $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk relatív hányada, valamint a Debye-Scherrer diffrakciós gyűrűkben található összes folt darabszáma különböző deformációsebességek esetén.

$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	ϵ	$\langle a \rangle$ (%)	$\langle c \rangle$ (%)	$\langle c + a \rangle$ (%)	Foltok száma
-	-	57 ± 5	0 ± 1	43 ± 5	17
8·10 ⁻⁴	0,29	57 ± 5	0 ± 1	43 ± 5	0
0,35	0,31	63 ± 6	6 ± 6	31 ± 4	0
3,56	0,31	63 ± 6	3 ± 3	34 ± 4	2
4500	1,91	66 ± 7	3 ± 3	31 ± 4	5
10542	2,91	44 ± 5	0 ± 1	56 ± 5	6

A röntgenes vizsgálat azt is megmutatta, hogy a kiindulási mintában az $\langle a \rangle$ és $\langle c + a \rangle$ diszlokációk legnagyobb része rendre prizmatikus ($\langle \bar{2}110 \rangle \{01\bar{1}0\}$) és piramidális ($\langle \bar{2}113 \rangle \{2\bar{1}\bar{1}2\}$) éldiszlokációk. 0,35 s⁻¹ deformációsebesség fölött további bazális ($\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \{0001\}$) és piramidális ($\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle \{10\bar{1}1\}$) $\langle a \rangle$ típusú diszlokáció aktiválódik, valamint prizmatikus ($\langle \bar{2}113 \rangle \{01\bar{1}0\}$) és további piramidális ($\langle \bar{2}113 \rangle \{11\bar{2}1\}$ és $\langle \bar{2}113 \rangle \{10\bar{1}1\}$) $\langle c + a \rangle$ diszlokáció is kimutatható az anyagban. Valószínűleg a deformáció hatására diszlokáció feltorlódások alakultak ki a kezdeti minta csúszósíkjain (például az $\langle a \rangle$ diszlokációk prizmatikus síkján) és ezek feszültségtére új síkokon (például $\langle a \rangle$ típus esetén a piramidális és bazális síkon) is beindítja a diszlokáció mozgást.

A röntgen vonalprofil kiértékelés eredményeit a TEM vizsgálatok is alátámasztják. Az 5.7. ábrán látható sötét látóterű TEM képek a 0,35 s⁻¹ és 4500 s⁻¹ deformációsebességű összenyomást követően készültek. Az átlagos szemcseméret mindkét esetben 150 nm, ami közel van a röntgennel mért krisztallitméretéhez (lásd 5.6. ábra). A szemcsék alakja ekvixiális, mind a kvázisztatikus, mind a dinamikus deformáció után. Emellett ikerhatárokat nem lehet felfedezni a képeken. A TEM és a röntgen vonalprofil analízis azt támasztja alá, hogy az ultrafinom szemcsés cinkben a képlékeny deformáció diszlokáció mozgással valósul meg, ami természetesen kiegészülhet szemcsehatármenti csúszással a kis szemcseméret miatt.



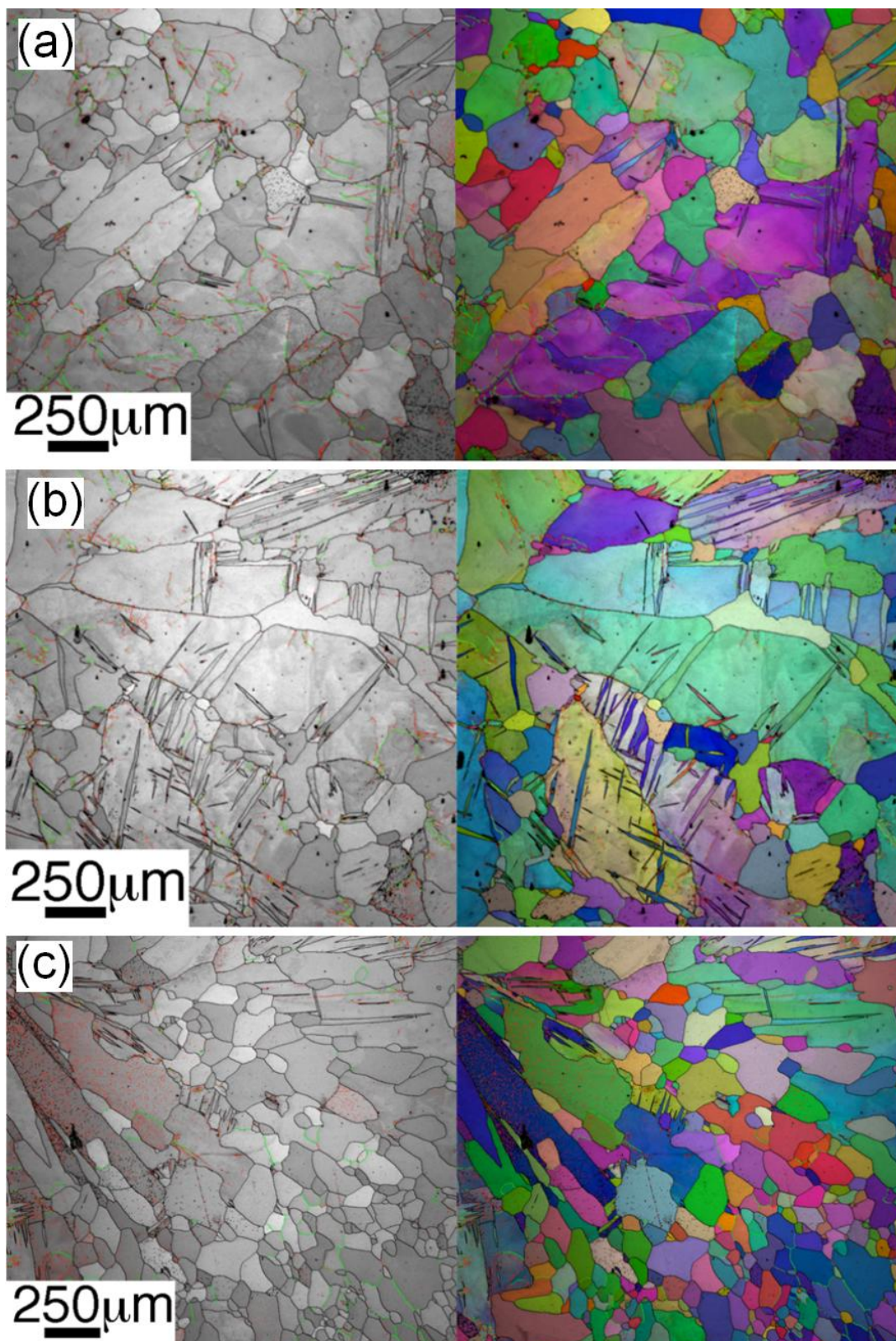
5.7. ábra. Sötét látóterű TEM képek a $0,35 \text{ s}^{-1}$ (a) és 4500 s^{-1} (b) deformációsebességű összenyomásnak alávetett mintákról.

5.4. Durvaszemcsés cink mikroszerkezete különböző deformációsebességű összenyomást követően

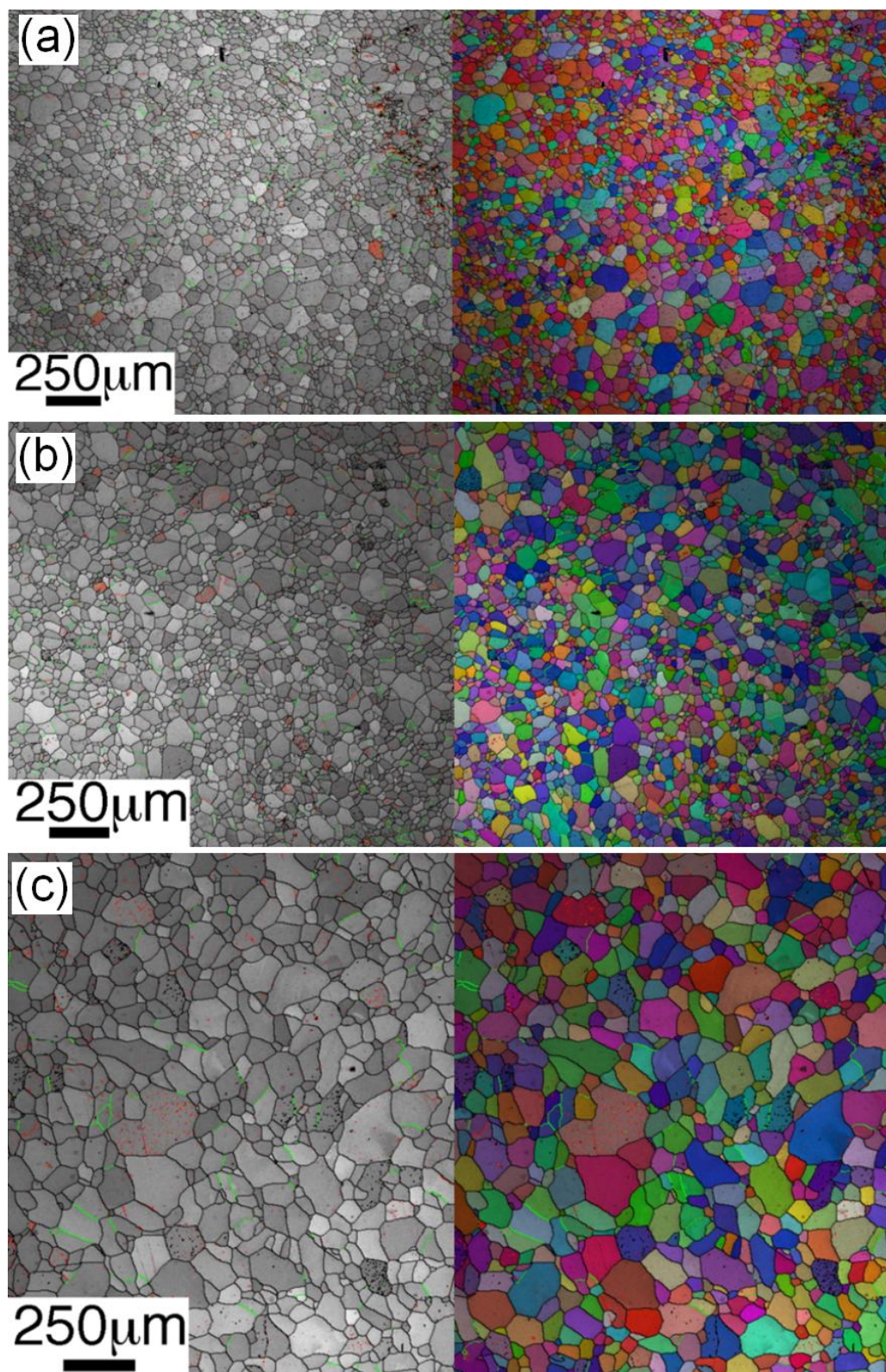
Az 5.8a-c. és 5.9a. ábrákon látható EBSD képek mutatják a nagyszemcsés cink szemcseszerkezetét a kvázisztatikus összenyomást követően. Az EBSD képek alapján meghatározott szemcseméreteket az 5.3 táblázat tartalmazza.

5.3. táblázat. A deformáció (ϵ) és az EBSD vizsgálatból meghatározott szemcseméret különböző deformációsebességek esetén.

	$\dot{\epsilon} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	ϵ	d (μm)
kezdeti	0	0	780
kvázisztatikus	$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,4	282
	$6,7 \cdot 10^{-4}$	0,4	291
	$6,7 \cdot 10^{-3}$	0,4	345
	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0,4	196
	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,56	53
dinamikus	9100	0,22	114
	9100	0,56	65



5.8. ábra. EBSD képek a (a) $6,7 \cdot 10^{-5}$, (b) $6,7 \cdot 10^{-4}$ és (c) $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ deformációsebességgel 0,4 deformációig kvázisztatikusan összenyomott nagyszemcsés cink mintákról. A színmagyarázatot adó sztereografikus háromszög az 5.1. ábrán látható.



5.9. ábra. EBSD képek a (a) $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ deformációsebességgel ($\epsilon = 0,56$) elvégzett kvázisztatikus, valamint $9,1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ sebességgel (b) 0,56 és (c) 0,22 deformációig történő dinamikus összenyomást követően. A színmagyarázatot adó sztereografikus háromszög az 5.1. ábrán látható.

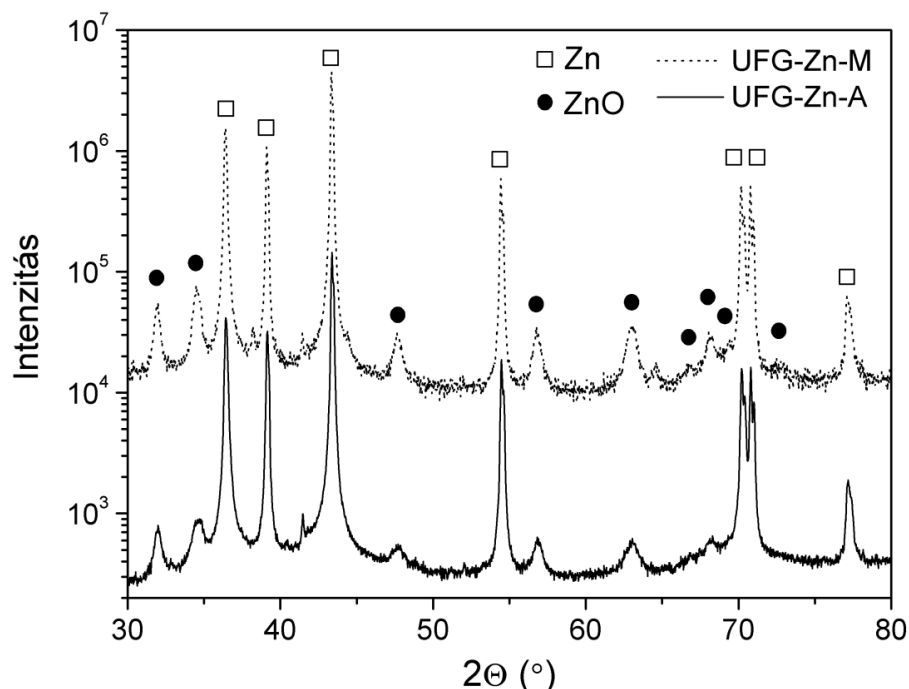
$2,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ deformációsebességig a szemcseméret $200 \text{ }\mu\text{m}$ -re csökken. Az 5.9a. ábra azt mutatja, hogy a deformációsebesség ($6,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) és a deformáció (0,56) további növelése jelentős változást hoz a szemcsék méretében. Ebben az esetben az ekvixiális szemcsék mérete $53 \text{ }\mu\text{m}$, nagyon kis szórással. Az 5.8. ábrákon látható piros vonalak azon kisszőgű szemcsehatároknak felelnek meg, melyek orientáció különbsége 5° alatt van, míg a zöldeké 5° és 15° közötti. Valószínűleg ezek a határok diszlokációkból alakultak ki az összenyomás során. Emellett nagy számú deformációs ikerhatár is megfigyelhető, amit az anyag kezdetben nem tartalmazott. Az ikresedés a szemcsén belüli orientáció megváltozását eredményezi, ami hozzájárul a szemcsék felaprózódásához [147,153]. A deformációsebesség növekedésével az ikrek száma csökken, ami a szemcseméret csökkenésével magyarázható.

5.9b és c. ábra mutatja a mikroszerkezetet a $9,1 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ sebességű dinamikus összenyomást követően, rögzített 0,22 és 0,56 deformáció esetén. Ikerhatárok nem láthatóak a dinamikus deformált mintákban. Az ikresedés csökkenése valószínűleg a diszlokációs mechanizmusok erősödésével járt. Az 5.9a és b. ábrán látható két minta egyaránt 0,56 deformációnak lett alávetve, de a deformációsebességek között öt nagyságrendnyi különbség van. A két minta szemcsemérete közel van egymáshoz. Ugyanakkor az azonos deformációsebességgel, de különböző mértékben dinamikus deformált minták esetén a szemcseméret jelentősen eltér (5.3. táblázat). Az eredményeim azt sugallják, hogy a szemcsefinomodás mértéke inkább a deformáció, mint a deformációsebesség függvénye.

5.5. UFG-Zn magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságai

A kutatás célja az ultrafinom szemcsés anyag tartósfolyási tulajdonságainak megismerése volt. Az (5.1) fejezetben bemutatott kiindulási mikroszerkezet azonban jelentős mennyiségű ($0,15 \pm 0,01$) ZnO fázist is tartalmazott (lásd 5.2. és 5.3. ábra), aminek jelentős hatása lehet a kúszási viselkedésre. A szemcseméret hatásának vizsgálatához egy alacsonyabb oxidtartalmú UFG-Zn mintát is készítettünk. Az előállítási körülményekben az volt a különbség, hogy a port tartalmazó kapszulát argon atmoszféra alatt kezelték és szállították az SPS készülék grafit mintatartójába. Az így gyártott mintának jelentősen alacsonyabb lett az oxidkoncentrációja (lásd 5.10. ábra).

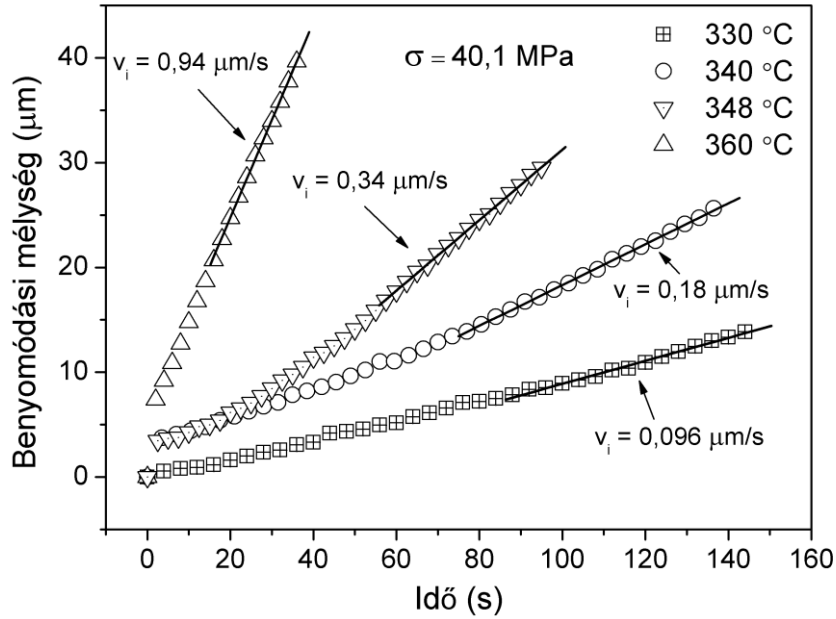
Röntgendiffrakcióból meghatározott oxidhányad $0,04 \pm 0,01$, míg az energiaszűrt TEM felvételekből kapott érték 0,05. A következőkben az alacsonyabb és magasabb oxidtartalmú mintákra rendre UFG-Zn-A és UFG-Zn-M néven fogok hivatkozni.



5.10. ábra. Röntgen diffraktogramok az alacsony (UFG-Zn-A) és magas (UFG-Zn-M) ZnO tartalmú ultrafinom szemcsés cink mintákról.

A két különböző ZnO tartalmú minta mikroszerkezete minden más mért mutatójában megegyezik. A minták bimodális szemcseszerkezetűek. A röntgen vonalprofil analízisből meghatározott kristallitméret, diszlokációsűrűség, ikerhatár valószínűség és a diszlokáció típusok is teljesen azonosak. A TEM vizsgálatból meghatározott szemcseméret is hasonló 210 nm az UFG-Zn-A és 220 nm az UFG-Zn-M esetén. A magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságokat a 330-360°C hőmérséklet tartományban benyomódási kúszásvizsgálat segítségével tanulmányoztam. A kísérleti elrendezés részletes leírását a 2.3. fejezet tartalmazza. Jellegzetes benyomódási mélység-idő görbét mutat az 5.11. ábra a nagyobb oxidtartalmú minta esetén különböző hőmérsékleteken. Megjegyzem, hogy a terhelés, úgy volt megválasztva, hogy a deformációsebesség 10^{-5} s^{-1} és 10^{-3} s^{-1} között legyen, mivel a berendezésünk itt működik megbízhatóan. Ezért a két minta esetén alkalmazott feszültség eltérő volt. Az UFG-Zn-M mintát 35-55 MPa, míg az UFG-Zn-A 18-30 MPa feszültségtartományon vizsgáltam. Azonos hőmérséklet és deformációsebesség mellett az UFG-Zn-M minta nagyobb folyásfeszültsége a ZnO részecskék erősítő hatásának tudható be. Fontos kihangsúlyozni, hogy ez a feszültség

egy nagyságrenddel nagyobb, mint a kúszáshoz szükséges feszültség a hagyományos nagyszemcsés cink esetén, ami már ~ 1 MPa feszültség hatására folyik [51,154].

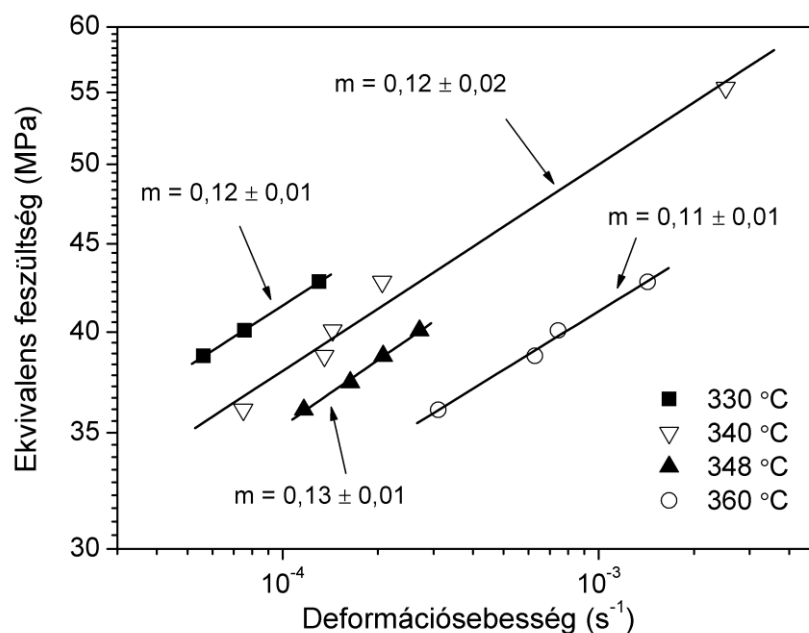


5.11. ábra. A benyomódási mélység az idő függvényében különböző hőmérsékleten a nagy ZnO tartalmú ultrafinom szemcsés cink esetén. Az ábra az egyenes illesztésből kapott benyomódási sebességeket (v_i) is mutatja.

Az 5.11. ábrán látható görbe két részből áll, egy rövid átmeneti szakaszból és a kúszásból. Az utóbbi részre illesztett egyenes meredekségéből meghatározható a benyomódási sebesség, amiből a (2.30) empirikus képlet alapján lehet számolni az ekvivalens deformációsebességet ($\dot{\epsilon}$). Állandósult kúszás esetén a deformációsebesség kifejezhető, mint [51]:

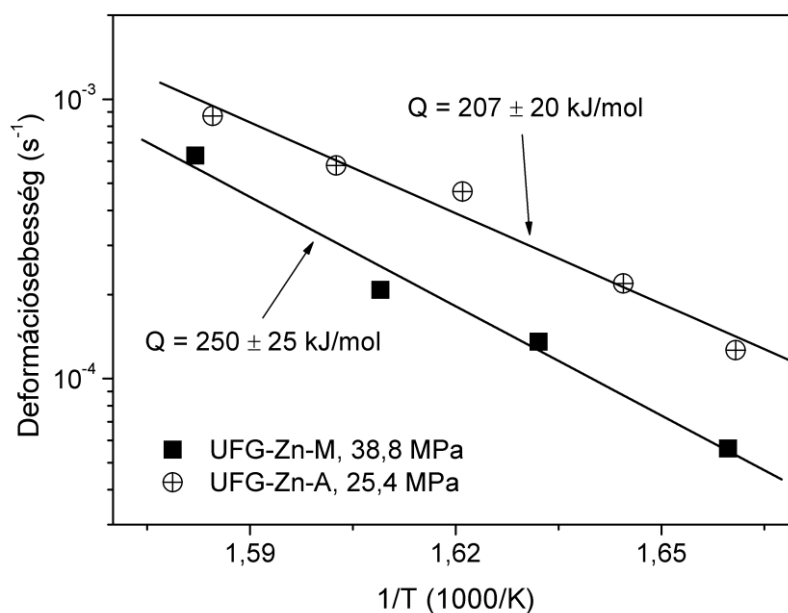
$$\dot{\epsilon} = A \sigma^{1/m} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \quad (5.8)$$

ahol A egy konstans, m a sebességérzékenységi paraméter, Q a kúszás aktiválási energiája, k a Boltzmann állandó, T az abszolút hőmérséklet és σ az ekvivalens feszültség, ami a terhelésből számítható a (2.30) összefüggés segítségével. Ha adott hőmérsékleten ábrázoljuk a feszültség logaritmusát a deformációsebesség logaritmusának függvényében, akkor az adatpontokra illesztett egyenes meredeksége megadja a sebességérzékenységi paramétert (lásd 5.12. ábra).



5.12. ábra. Az ekvivalens feszültség a deformációsebesség függvényében kétszeres logaritmusos ábrázolásban az UFG-Zn-M minta esetén. Az ábrán a különböző hőmérsékleteken mért sebességérzékenységi paramétereket (m) is feltüntettem.

Az m paraméter értéke $0,12 \pm 0,02$ a nagyobb, míg $0,14 \pm 0,01$ a kisebb oxidtartalmú mintára és egyiknél sem változik jelentősen a 330-360 °C hőmérséklet tartományban.

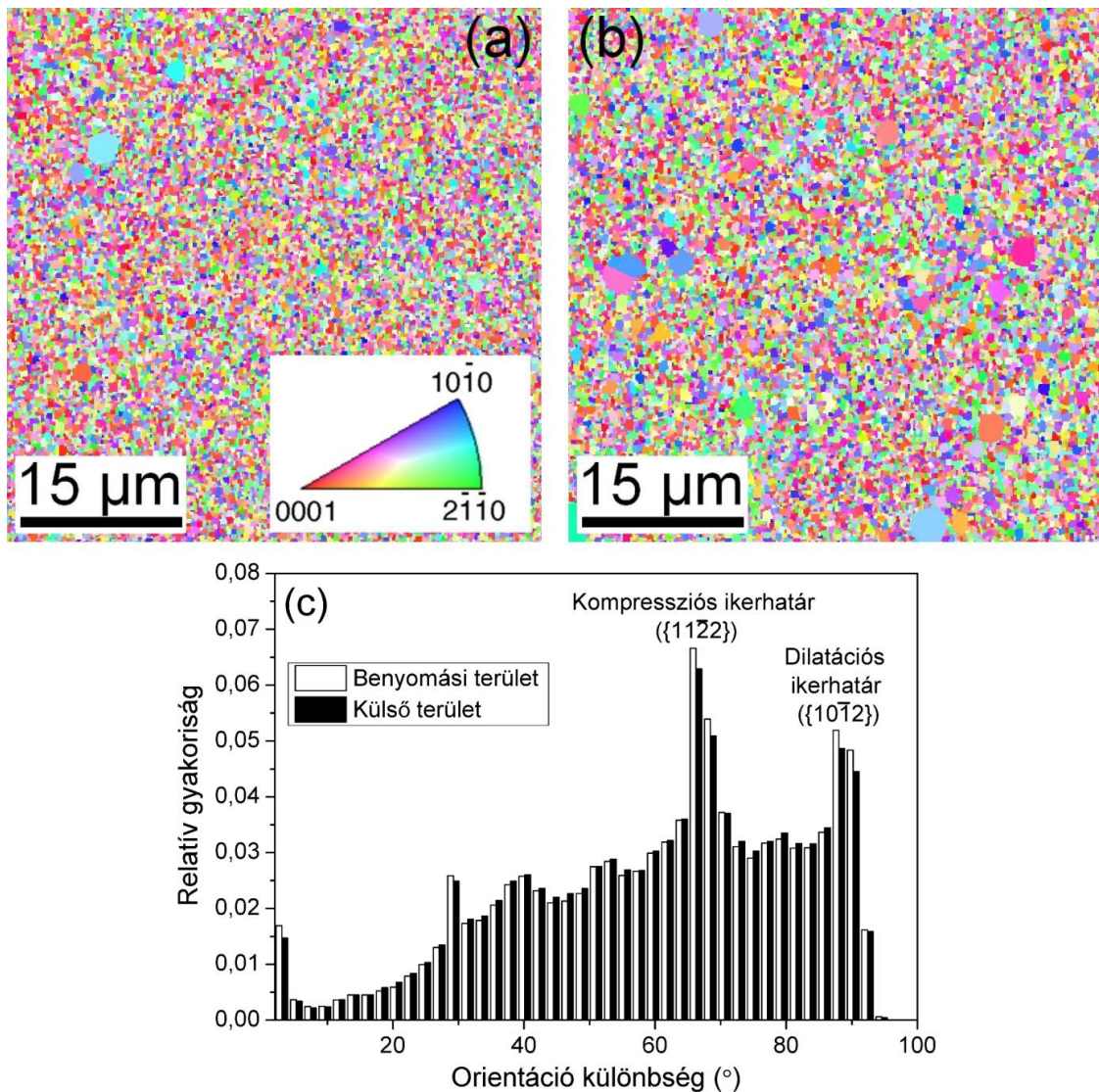


5.13. ábra. A hőmérséklet (T) reciprokának függvényében ábrázolt deformációsebesség a magasabb oxidtartalmú mintára 38,8 MPa feszültségen, valamint az alacsonyabb oxidtartalmú anyagra 25,4 MPa feszültségen. Az ábra a pontokra illesztett egyenes meredekségéből számolt aktiválási energiákat is tartalmazza.

Az aktiválási energia meghatározásához a deformációsebesség logaritmusát ábrázoltam a hőmérséklet reciprokának függvényében állandó feszültség mellett, ahogy az 5.13. ábrán látható. Az aktiválási energia csak kis mértékben és nem szisztematikusan változik különböző feszültségeken. Különböző feszültségek mellett meghatározott átlagos aktiválási energia 252 ± 25 kJ/mol, illetve 211 ± 19 kJ/mol az UFG-Zn-M és az UFG-Zn-A minták esetén.

A benyomódási kúszás során fellépő deformációs mechanizmusok vizsgálatához EBSD és röntgen vonalprofil analízist végeztem a benyomó fej alatti (deformált) és az attól távoli területeken. A mérés előtt a minta felszínét lecsiszoltam a benyomásnak megfelelő lyuk aljáig P1200-as majd P2500-as finomságú csiszolópapírral. Ezt követően a minta felszínét tükörsimára políroztam 1 mikronos Al_2O_3 szuszpenzió használatával. Végül a minta felszínét kémiai marattam 50% ortofoszforsav és 50% etanol keverékével, hogy eltávolítsam a mechanikai polírozás során óhatatlanul keletkező deformált felületi réteget. Az 5.14a és b. ábrák EBSD képeket mutatnak a benyomási és külső területekről. A szemcseméretben nem látható különbség. A röntgen vonalprofil felvételéhez használt diffraktométerben a besugárzott terület (0,2 mm x 1 mm) kisebb, mint a benyomófej átmérője (1,26 mm), így a hibaszerkezet tanulmányozható RVA segítségével is. A röntgen vonalprofil analízis szerint a diszlokációsűrűség és a kristallitméret kívül és belül mérési hibán belül megegyezik a kiindulási állapottal. Hasonló eredmény volt megállapítható mind az UFG-Zn-M, mind az UFG-Zn-A minták esetén. A mikroszerkezet változatlan paraméterei azt mutatják, hogy újrakristályosodás nem lépett fel a mérés során. Ez némiképp meglepő, hiszen ahogy bemutattam korábban ez a vizsgálat több mint 30 percig tart és ~ 0.88 homológ hőmérsékleten történik. A kiváló termikus stabilitás az oxid-részecskék hatásának tulajdonítható.

Az 5.14c. ábra mutatja az orientációkülönbség eloszlást. Két csúcs figyelhető meg 67° és 88° környékén, melyek megfelelnek kompressziós ($\{11\bar{2}2\}$) és dilatációs ($\{10\bar{1}2\}$) ikerhatároknak. Megjegyzem, hogy a röntgen vizsgálatból az ikerhatár gyakoriság az észlelési küszöb alatt maradt.



5.13. ábra. EBSD képek a szemcseszerkezetről (a) belül és (b) kívül a benyomási területen a 340 °C hőmérsékleten történő mérés után. (c) Orientációkülönbség eloszlás ugyanazon két területen.

Bár a mikroszerkezet legtöbb paramétere megegyezik a nyomon kívül és belül, nagyon fontos különbség van az egyes területeken aktiválódott diszlokáció csúszási rendszerekben. A röntgen vonalprofil analízis megmutatta, hogy a kiindulási mintában az $\langle a \rangle$ és $\langle c + a \rangle$ diszlokációk legnagyobb része rendre prizmatikus ($\langle \bar{2}110 \rangle \{01\bar{1}0\}$) és piramidális ($\langle \bar{2}113 \rangle \{2\bar{1}\bar{1}2\}$) éldiszlokáció. Az $\langle a \rangle$ és $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk részaránya $57 \pm 5 \%$ és $43 \pm 5 \%$ volt. A nyomon kívül, tekintve, hogy ott lényegében csak hőkezelés történt a diszlokációk fajtája a kiindulásival megegyező. Azonban a benyomó fej alatt bazális ($\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle \{0001\}$) és piramidális ($\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle \{10\bar{1}1\}$) $\langle a \rangle$ diszlokációk, valamint más típusú piramidális ($\langle \bar{2}113 \rangle \{10\bar{1}1\}$) $\langle c + a \rangle$ diszlokációk is megjelentek. Az $\langle a \rangle$ és $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk aránya is eltolódott, nevezetesen

az $\langle a \rangle$ diszlokációk aránya enyhén nőtt ($71 \pm 6\%$), míg a $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációké csökkent ($25 \pm 6\%$). A $\langle c \rangle$ típus elhanyagolható maradt ($4 \pm 2\%$). Összességében bár a diszlokációsűrűség a benyomó fej alatt megegyezett az azon kívüli tartományon mérttel, a diszlokáció szerkezetben bekövetkező változás jelentős diszlokáció aktivitásra utal. Az 5.14c. ábrán bemutatott orientációkülönbség eloszláson mindkét területen megfigyelhető a kompressziós és dilatációs ikerhatároknak megfelelő csúcs, ami arra enged következtetni, hogy nem a deformáció hatására alakulnak ki, tehát az ikresedésnek nincs jelentős szerepe a benyomás során bekövetkező képlékeny alakváltozásban.

Nagyszemcsés ($\sim 100 \mu\text{m}$) cink kúszási tulajdonságait $0,5$ homológ hőmérséklet fölött már korábbi kísérletekben részletesen vizsgálták [51,154,155]. A $0,5-0,6 \cdot T_{\text{olv}}$ hőmérséklet tartományban az aktiválási energia közel van az öndiffúzió aktiválási energiájához (92 kJ/mol [51]), ami azt sugallja, hogy a folyás sebességét a diszlokációk kúszása kontrolálja, ami vakanciák elnyelésével vagy képződésével történhet. Magasabb $0,8-1$ homológ hőmérséklet között anomálishan magas a kúszás aktiválási energiája ($152-159 \text{ kJ/mol}$ [154,155]). A megnövekedett Q érték azzal magyarázható, hogy a piramidális és prizmatikus síkon történő diszlokációcsúszáshoz szükséges feszültség erősen csökken a hőmérséklet növekedésével, ami hőmérséklet érzékennyé teszi a kúszás sebességét. Ezt kísérletileg egy speciálisan nem bazális csúszásra orientált cink egykristály segítségével vizsgálták, melyben az aktiválási energia megegyezett ezzel a magas értékkel. Saját kísérleteimből meghatározott aktiválási energia mindkét UFG minta esetén nagyon magas volt (211 és 252 kJ/mol), ami arra utal, hogy a kúszást a diszlokációk nem bazális síkon való mozgása vezérli. Ezt támasztja alá, hogy ikresedést nem tapasztaltam, miközben jelentős mennyiségű nem bazális diszlokációt észleltem az anyagban. Korábbi tanulmányok továbbá feltételezték, hogy a dinamikus újrakristályosodás is hozzájárul az anomálishan nagy aktiválási energiához $0,8 \cdot T_{\text{olv}}$ fölötti kúszás esetén [51,154–156]. Esetemben az ultrafinom szemcsés szerkezet stabil marad, még magas hőmérsékleten is, így ez nem növelheti Q értékét. Az UFG anyagokban mért kiemelkedően nagy aktiválási energia nem tulajdonítható csupán a szemcseméret hatásának, hiszen ezek a minták jelentős mennyiségű ZnO fázist is tartalmaznak. Oxidmentes UFG anyagot porkohászati módszerekkel szinte lehetetlen gyártani. Ezért az oxid fázist nem tartalmazó körülbelül 200 nm szemcseméretű cink aktiválási energiáját lineáris extrapolációval becsültem meg a két különböző

oxidtartalmú (EFTEM vizsgálatból 5% és 15%) mintán mért értékek (211 ± 19 kJ/mol és 252 ± 25 kJ/mol) alapján. Az oxidmentes esetre ilyen módon számolt $Q = 191 \pm 25$ kJ/mol enyhén meghaladja a nagyszemcsésre megadott irodalmi értéket. Ebből az látszik, hogy valószínűleg a szemcseméret csökkenése is növeli az aktiválási energiát. Hasonló változás volt megfigyelhető, amikor nagyszemcsés cink szemcseméretét 150 μm -ról 15 μm -re csökkentették [157]. A vizsgálataim azt is megmutatták, hogy az oxidtartalom emelkedése kissé lecsökkenti a sebességérzékenységi paramétert (0,14-ről, 0,12-re). Ha az aktiválási energiához hasonlóan extrapolálunk oxidmentes állapotra, akkor 0,15 értéket kapunk. Ez megegyezik egy korábbi kísérletben 238 nm szemcseméretű cinkre meghatározott sebességérzékenységi paraméterrel [54].

Új tudományos eredmények

1) Durvaszemcsés rézpor és többfalú szén nanocső keverékét tömörítettük nagynyomású csavarással szobahőmérsékleten és 373 K-en. A szén nanocsövek mikroszerkezetre gyakorolt hatásának vizsgálata érdekében egy további mintát állítottunk elő tiszta rézporból, a kompozit mintával megegyező körülmények mellett. A szén nanocső darabok rögzítő hatásának következtében a diszlokációsűrűség háromszor nagyobb, a krisztallit és szemcseméret kétszer kisebb a kompozit anyagban, mint a tiszta réz esetén. Ennek következtében a kompozit keménysége jelentősen magasabb, mint a tiszta anyagé. A kompozitban a diszlokáció feltorlódásoknál kialakuló nagy feszültség és a kis szemcseméret jelentős ikresedéshez vezetett, ami nem volt megfigyelhető a tiszta anyagban. A HPT eljárás hőmérsékletének növelése a kristályhibák sűrűségének csökkenését, ezáltal a keménység csökkenését eredményezte. [S1, S2]

2) A tiszta rézporból HPT-vel tömörített finomszemcsés anyag termikus stabilitását összehasonlítottam egy durvaszemcsés tömbi réz HPT deformációjával kapott UFG mintáéval. Megállapítottam, hogy a két anyag azonos rácshibaszerkezete ellenére a termikus stabilitásuk jelentősen eltér. A HPT-vel deformált tömbi réz szerkezete teljesen megújul és újrakristályosodik 400 és 540 K közötti hőmérséklet tartományban. Ezzel szemben a porból tömörített minta esetén a megújulás és újrakristályosodás folyamata kettéválik. 500 K hőmérsékleten kezdődik a megújulás, azonban az újrakristályosodás csak körülbelül 800 K hőmérsékleten következik be. A porkohászati anyag jelentősen jobb termikus stabilitása a gyártáskor elkerülhetetlen szennyeződéseknek és a diszperz oxidrészecskéknek köszönhető. A kísérletileg meghatározott tárolt hő jó egyezést mutatott a diszlokációkban és a szemcsehatárokból tárolt energiák számított összegével, mind a tiszta réz, mind pedig a szén nanocsővel erősített kompozit esetén. [S2, S3]

3) Megállapítottam, hogy a szén nanocső adalék jelentősen növeli az UFG szerkezet termikus stabilitását HPT-vel tömörített rézben. A kompozit mintában az újrakristályosodás még 1000 K hőmérsékletig történő hőkezelést követően sem figyelhető meg, míg a tiszta réz mintában ez már 800 K körül bekövetkezik. Mind a kompozit, mind tiszta anyag keménysége csökken a hőmérséklet növekedésével.

Megmutattam, hogy míg a tiszta réz minta keménységének csökkenését elsősorban az újrakristályosodás okozza, addig a szén nanocsövekkel erősített kompozitoknál a puhulás a porozitás növekedésének következménye. [S2, S3]

4) $\text{Mg}_{95}\text{Zn}_{4.3}\text{Y}_{0.7}$ névleges összetételű port HPT eljárással tömörítettünk szobahőmérsékleten és 373 K-en. A kezdeti porban és a tömörített mintában kvázikristályos Mg_3YZn_6 fázist azonosítottam a hexagonális Mg mátrixanyagon kívül. A magasabb hőmérsékletű HPT során gyártott anyagban a diszlokációk sűrűsége kisebb, míg a krisztallitok mérete nagyobb a rácshibák könnyebb annihilációja miatt. Mindkét tömörített anyagban az $\langle a \rangle$, $\langle c \rangle$ és $\langle c + a \rangle$ diszlokációk hányada 70, 10 és 20 % volt. A diszlokációk túlnyomó többsége $\langle a \rangle$ típusú, mivel ezeknek van a legkisebb Burgers-vektoruk, ezáltal a legkisebb energiájuk. Megállapítottam, hogy az ikresedés nem játszott jelentős szerepet a tömörítés alatt lezajló képlékeny deformációban, valószínűleg a kis szemcseméretnek köszönhetően [S4, S5]

5) Mind a szén nanocsővel erősített réz, mind a kvázikristályos Mg_3YZn_6 fázissal erősített Mg minták esetén a diszlokációsűrűségből a Taylor-formula segítségével számított folyáshatár jó egyezést mutatott a kísérletileg meghatározott értékkel. Ezzel azt bizonyítottam, hogy az anyag keménységét elsősorban a diszlokációk közötti kölcsönhatás határozza meg. Tehát a diszperz fázis indirekt módon, a diszlokáció sűrűség növelésén keresztül erősíti az anyagot. [S1, S5]

6) SPS eljárással készített UFG cink és nagyszemcsés cink szobahőmérsékleti mechanikai tulajdonságait hasonlítottam össze széles deformációsebesség tartományban ($10^{-5} - 10^4 \text{ s}^{-1}$). A nagyszemcsés cinkben alacsony deformációsebességnél ($\leq 10 \text{ s}^{-1}$) termikusan aktivált diszlokációmozgás és ikresedés kontrollálja a képlékeny deformációt, míg magas deformációsebességnél ($10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$) elsősorban a viszkózus diszlokáció fékeződés határozza meg az alakításhoz szükséges feszültséget. Az UFG anyagban a viszonylag nagy diszlokációsűrűség ($\sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$) és a kis szemcseméret ($\sim 220 \text{ nm}$) diszlokációmozgást akadályozó hatása limitálja a diszlokációk sebességét, ezért a viszkózus diszlokáció fékeződési jelenség nem figyelhető meg nagy deformációsebességeknél. Az UFG cink mintában az ikresedés nem játszott jelentős szerepet a képlékeny deformáció során. Megállapítottam, hogy a hexagonális szerkezetű UFG cink kezdetben döntően prizmatikus $\langle a \rangle$ és egyfajta piramidális $\langle c + a \rangle$ típusú

diszlokációkat tartalmaz. A deformáció során bazális és piramidális $\langle a \rangle$, valamint prizmatikus és más típusú piramidális $\langle c + a \rangle$ diszlokációk keletkeztek. [S6-S7]

7) Benyomódási kúszásméréssel tanulmányoztam az SPS módszerrel előállított ultrafinom szemcsés cink magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságait. Két különböző ZnO tartalmú UFG mintát vizsgáltam, 330-360 °C hőmérséklet tartományban. A kezdeti szemcseméret 200 nm körül volt, függetlenül az oxidkoncentrációtól. Újrakristályosodás nem lépett fel a magashőmérsékleti benyomódási kúszásvizsgálatok során, ami az anyag kiemelkedő termikus stabilitását mutatja és az oxidfázis szemcsedurvulást gátló hatásának tulajdonítható. A kúszás aktiválási energiája a nagy oxidtartalmú UFG-Zn esetén 252 ± 25 kJ/mol, a kis oxidtartalmú esetén 211 ± 25 kJ/mol, ami jelentősen nagyobb, mint a durvaszemcsésre meghatározott 152-159 kJ/mol érték. A nagyobb aktiválási energia döntően a ZnO hatásának tulajdonítható. A sebességérzékenységi paraméter az oxidkoncentráció növekedésével csökken. A benyomó fej alatt (a deformált területen) és attól távol a diszlokációsűrűség hasonló volt, viszont a diszlokációszerkezetben jelentős különbségek voltak. A deformált zónán kívül prizmatikus $\langle a \rangle$ és piramidális $\langle c + a \rangle$ diszlokációk a jellemzők, míg belül további bazális és piramidális $\langle a \rangle$, valamint kívül nem aktivált piramidális $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk jelentek meg. A diszlokációrendszerbeli különbségekből jelentős diszlokáció aktivitásra lehet következtetni a magashőmérsékleti benyomás során. [S8]

Köszönetnyilvánítás

Mindenekelőtt Dr. Gubicza Jenő témavezetőmnek tartozom köszönettel, a doktori munkám során nyújtott folyamatos és színvonalas szakmai támogatásért, és a kutatási lehetőségek megteremtéséért.

Köszönettel tartozom Dr. Groma István tanszékvezetőnek és az ELTE Anyagfizikai Tanszékén dolgozó összes kollégám/barátom szakmai támogatásért. Kiemelten hálás vagyok Dr. Juhász Andrásnak, aki elindított a pályán és folyamatosan pártfogolta a munkámat. Továbbá Szommer Péternek benyomódási kúszásvizsgálatok elvégzésében nyújtott segítségéért.

Köszönöm a Fizika Doktori Iskola, és különösképpen az Anyagtudomány és Szilárdtestfizika Alprogram vezetőjének Dr. Lendvai Jánosnak a támogatását.

Különösen hálás vagyok Hegedűs Zoltán barátomnak és szobatársamnak a mindig hasznos diszkussziókért és útmutatásokért. Bárcsak többször lett volna még 5 percünk!

Köszönetet mondok külföldi és hazai társszerzőimnek különösen Guy Dirrasnak, Hyoungh Seop Kimnek és Lábár Jánosnak a folyamatos együttműködésért.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani családomnak és barátaimnak. Legfőképp a Bimbu-Bimbu Társaság rendszeres és kitartó hátráltatásaiért vagyok hálás, és páromnak dr. Szabó Andreának, aki elviselt még a dolgozabb napokon is és biztosította a nyugodt munkakörülményeket.

Irodalomjegyzék

A disszertációhoz felhasznált saját publikációk

[S1] P. Jenei, E.Y. Yoon, J. Gubicza, H.S. Kim, J.L. Lábár, T. Ungár: Microstructure and hardness of copper - carbon nanotube composites consolidated by High Pressure Torsion, Mater. Sci. Eng. A 528 (2011) 4690-4695.

[S2] P. Jenei, E.Y. Yoon, J. Gubicza, H.S. Kim, J.L. Lábár, T. Ungár: Microstructure and thermal stability of copper - carbon nanotube composites consolidated by High Pressure Torsion, Mater. Sci. Forum 729 (2013) 228-233.

[S3] P. Jenei, J. Gubicza, E.Y. Yoon, H.S. Kim, J.L. Lábár: High temperature thermal stability of pure copper and copper - carbon nanotube composites consolidated by High Pressure Torsion, Composites: Part A 51 (2013) 71–79.

[S4] E.Y. Yoon, D.J. Lee, T-S. Kim, H.J. Chae, P. Jenei, J. Gubicza, T. Ungár, M. Janecek, J. Vratna, S.H. Lee, H.S. Kim: Microstructures and Mechanical Properties of Mg-Zn-Y Alloy Consolidated from Gas-Atomized Powders Using High-Pressure Torsion, J. Mater. Sci. 47 (2012) 7117–7123.

[S5] P. Jenei, J. Gubicza, E.Y. Yoon, H.S. Kim: X-ray diffraction study on the microstructure of a Mg-Zn-Y alloy consolidated by High-Pressure Torsion, J. Alloys Compd. 539 (2012) 32–35.

[S6] Dirras G, Gubicza J, Couque H, Ouarem A, Jenei P: Mechanical behaviour and underlying deformation mechanisms in coarse- and ultrafine-grained Zn over a wide range of strain rates, Mater. Sci. Eng. A 564 (2013) 273-283.

[S7] P. Jenei, G. Dirras, J. Gubicza, H. Couque: Deformation mechanisms in ultrafine-grained Zn at different strain rates and temperatures, Key Engineering Materials, 592-593 (2014) 313-316.

[S8] P. Jenei, J. Gubicza, G. Dirras, J. L. Lábár, D. Tingaud: Indentation creep study on ultrafine-grained Zn processed by powder metallurgy, Mater. Sci. Eng. A, 596 (2014) 170–175

Az értekezéshez nem kapcsolódó saját publikációk:

[S9] G. Dirras, H. Couque, J. Gubicza, A. Ouarem, T. Chauveau, P. Jenei: Fine-grained nickel deformed by direct impact at different velocities: microstructure and mechanical properties, Mater. Sci. Eng. A. 527 (2010) 4128-4135.

[S10] Jenei Péter, Juhász András, Enreiter Ádám, Nagy Mária: Kísérletek hullámokkal, Természettudomány tanítása korszerűen és vonzóan (ISBN 978-963-284-224-0) (2011) 79-86

További hivatkozások:

- [1] A. Zhilyaev, T. Langdon, Prog. Mater. Sci. 53 (2008) 893.
- [2] R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 881.
- [3] V. V Stolyarov, Y.T. Zhu, I. V Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, Mater. Sci. Eng. A 299 (2001) 59.
- [4] Y. Saito, H. Utsunomiya, N. Tsuji, T. Sakai, Acta Mater. 47 (1999) 579.
- [5] J. Gubicza, S.V. Dobatkin, E. Khosravi, a. a. Kuznetsov, J.L. Lábár, Mater. Sci. Eng. A 528 (2011) 1828.
- [6] I. Bakonyi, E. Tóth-Kádár, Á. Cziráki, I. Gerőcs, K. Varga-Josepovits, B. Arnold, K. Wetzig, Surf. Coatings Technol. 78 (1996) 124.
- [7] D. Jia, K. Ramesh, E. Ma, L. Lu, K. Lu, Scr. Mater. 45 (2001) 613.
- [8] Y. Xuetaoa, W. Yua, S. Dongbaia, Y. Hongyinga, Surf. Coatings Technol. 202 (2008) 1895.
- [9] H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. 33 (1989) 223.
- [10] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman, J. Appl. Phys. 47 (1976) 2200.
- [11] Y. Kotov, J. Nanoparticle Res. 5 (2003) 539.
- [12] S. Tjong, H. Chen, Mater. Sci. Eng. R Reports 45 (2004) 1.
- [13] A. Alqudami, S. Annapoorni, Govind, S. Shivaprasad, J. Nanoparticle Res. 10 (2008) 1027.
- [14] W. Kim, J.-S. Park, C.-Y. Suh, H. Chang, J.-C. Lee, Mater. Lett. 61 (2007) 4259.
- [15] R.A. Varin, T. Czujko, Z.S. Wronski, Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage, Springer Science+Business Media, 2009.

- [16] G. Schaffer, J. Forrester, J. Mater. Sci. 32 (1997) 3157.
- [17] V. Viswanathan, T. Laha, K. Balani, a. Agarwal, S. Seal, Mater. Sci. Eng. R Reports 54 (2006) 121.
- [18] H. Atkinson, S. Davies, Metall. Mater. Trans. A 31A (2000) 2981.
- [19] R. Orrù, R. Licheri, A. Locci, A. Cincotti, G. Cao, Mater. Sci. Eng. R Reports 63 (2009) 127.
- [20] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, Mater. Sci. Eng. R Reports 63 (2009) 127.
- [21] Z. Lee, F. Zhou, R.Z. Valiev, E.J. Lavernia, Nutt S.R., Scr. Mater. 51 (2004) 209.
- [22] V. V. Stolyarov, Y.T. Zhu, T.C. Lowe, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev, Mater. Sci. Eng. A 282 (2000) 78.
- [23] R.. Islamgaliev, W. Buchgraber, Y.. Kolobov, N.. Amirkhanov, a. . Sergueeva, K.. Ivanov, G.. Grabovetskaya, Mater. Sci. Eng. A 319-321 (2001) 872.
- [24] J. Gubicza, H.-Q. Bui, F. Fellah, G.F. Dirras, J. Mater. Res. 24 (2009) 217.
- [25] J. Wang, N. Li, O. Anderoglu, X. Zhang, A. Misra, J.Y. Huang, J.P. Hirth, Acta Mater. 58 (2010) 2262.
- [26] S. Libardi, M. Zadra, F. Casari, A. Molinari, Mater. Sci. Eng. A 478 (2008) 243.
- [27] N.J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25.
- [28] E.O. Hall, Proc. Phys. Soc. London B64 (1951) 747.
- [29] H.. Song, S.. Guoa, Z.. Hua, Nanostructured Mater. 11 (1999) 203.
- [30] D.A. Konstantinidis, E.C. Aifantis, Nanostructured Mater. 10 (1998) 1111.
- [31] S. Takeuchi, Scr. Mater. 44 (2001) 1483.
- [32] J. Gubicza, Defect Structure in Nanomaterials, 2012.
- [33] Y. Estrin, H.S. Kim, F.R.N. Nabarro, Acta Mater. 55 (2007) 6401.
- [34] Q.H. Bui, G. Dirras, S. Ramtani, J. Gubicza, Mater. Sci. Eng. A 527 (2010) 3227.
- [35] D. Hughes, N. Hansen, Acta Mater. 48 (2000) 2985.
- [36] E. Schafler, K. Simon, S. Bernstorff, P. Hanák, G. Tichy, T. Ungár, M.J. Zehetbauer, M.J., Acta Mater. 53 (2005) 315.
- [37] N. Tsuji, Y. Ito, Y. Saito, Y. Minamino, Scr. Mater. 47 (2002) 893.

- [38] E. Ma, *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 58 (2006) 49.
- [39] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, *Nature* 419 (2002) 912.
- [40] S. Billard, J.P. Fondère, B. Bacroix, G.F. Dirras, *Acta Mater.* 54 (2006) 411.
- [41] Y. Li, Y. Zhang, N. Tao, K. Lu, *Scr. Mater.* 59 (2008) 475.
- [42] M.F. Ashby, R.A. Verall, *Acta Metall.* 21 (1973) 149.
- [43] M. Guden, I.W. Hall, *Comput. Struct.* 76 (2000) 139.
- [44] X. Wei, R. Fu, L. Li, *Mater. Sci. Eng. A* 465 (2007) 260.
- [45] H. Zhang, K.T. Ramesh, E.S.C. Chin, *Mater. Sci. Eng. A* 384 (2004) 26.
- [46] H. Couque, R. Boulanger, *23rd Int. Symp. Ballist.* April (2007) 255.
- [47] J.D. Campbell, W.G. Ferguson, *Philos. Mag.* 21 (1970) 63.
- [48] A. Rusinek, J.A. Rodríguez-Martínez, A. Arias, *Int. J. Mech. Sci.* 52 (2010) 120.
- [49] F.J. Zerilli, R.W. Armstrong, *Acta Metall. Mater.* 40 (1992) 1803.
- [50] A. Molinari, G. Ravichandran, *Mech. Mater.* 37 (2005) 737.
- [51] H.J. Frost, M.F. Ashby, *Deformation Mechanism Maps*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [52] W. Lee, C. Lin, *Metall. Mater. Trans. A* 33 (2002) 2801.
- [53] G. Dirras, A. Ouarem, H. Couque, J. Gubicza, P. Szommer, O. Brinza, *Mater. Characterisation* 62 (2011) 480.
- [54] X. Zhang, H. Wang, R.O. Scattergood, J. Narayan, C.C. Koch, A. V Sergueeva, A.K. Mukherjee, *Acta Mater.* 50 (2002) 4823.
- [55] Z. Hegedűs, J. Gubicza, M. Kawasaki, N.Q. Chinh, Z. Fogarassy, T.G. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 8694.
- [56] J. Gubicza, N. Chinh, J. Lábár, Z. Hegedűs, T.G. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 752.
- [57] H. Jiang, Y.T. Zhu, D.P. Butt, I. V Alexandrov, T.C. Lowe, *Mater. Sci. Eng. A* 290 (2000) 128.
- [58] E. Schafler, G. Steiner, E. Korznikova, M. Kerber, M.J. Zehetbauer, *Mater. Sci. Eng. A* 410-411 (2005) 169.
- [59] A. Bachmaier, R. Pippan, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 7589.

- [60] A. Bachmaier, A. Hohenwarter, R. Pippan, *Scr. Mater.* 61 (2009) 1016.
- [61] E. Thostenson, Z. Ren, T. Chou, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899.
- [62] H. Li, A. Misra, Y. Zhu, Z. Horita, C.C. Koch, T.G. Holesinger, *Mater. Sci. Eng. A* 523 (2009) 60.
- [63] S.R. Bakshi, D. Lahiri, a. Agarwal, *Int. Mater. Rev.* 55 (2010) 41.
- [64] H. Choi, J. Shin, B. Min, J. Park, D. Bae, *J. Mater. Res.* 24 (2009) 2610.
- [65] C. Deng, X. Zhang, D. Wang, Q. Lin, A. Li, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1725.
- [66] A.M.K. Esawi, M. a. El Borady, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 486.
- [67] K.T. Kim, S. Il Cha, S.H. Hong, S.H. Hong, *Mater. Sci. Eng. A* 430 (2006) 27.
- [68] W. Salas, N.G. Alba-Baena, L.E. Murr, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 2928.
- [69] Y. Shimizu, S. Miki, T. Soga, I. Itoh, H. Todoroki, T. Hosono, K. Sakaki, T. Hayashi, Y. a. Kim, M. Endo, S. Morimoto, a. Koide, *Scr. Mater.* 58 (2008) 267.
- [70] C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee, M. Gupta, *Mater. Sci. Eng. A* 423 (2006) 153.
- [71] S. Zhou, X. Zhang, Z. Ding, C. Min, G. Xu, W. Zhu, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 301.
- [72] J. Yang, R. Schaller, *Mater. Sci. Eng. A* 370 (2004) 512.
- [73] S.R. Bakshi, V. Singh, K. Balani, D.G. McCartney, S. Seal, A. Agarwal, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 5162.
- [74] T. Laha, Y. Chen, D. Lahiri, a. Agarwal, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 589.
- [75] Q. Ngo, B. Cruden, A. Cassell, *MRS* 812 (2004) F3.18.1.
- [76] K. Chu, Q. Wu, C. Jia, X. Liang, J. Nie, W. Tian, G. Gai, H. Guo, *Compos. Sci. Technol.* 70 (2010) 298.
- [77] S.I. Cha, K.T. Kim, S.N. Arshad, C.B. Mo, S.H. Hong, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1377.
- [78] K. Chu, C. Jia, L. Jiang, W. Li, *Mater. Des.* 45 (2013) 407.
- [79] M. Lal, S.K. Singhal, I. Sharma, R.B. Mathur, *Appl. Nanosci.* 3 (2012) 29.
- [80] I. Sridhar, K.R. Narayanan, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1750.
- [81] T. Ungár, J. Gubicza, *Zeitschrift Für Krist.* 222 (2007) 114.

- [82] L. Balogh, G. Ribárik, T. Ungár, J. Appl. Phys. 100 (2006) 023512.
- [83] T. Ungar, J. Gubicza, G. Ribárik, A. Borbély, J. Appl. Crystallogr. 34 (2001) 298.
- [84] L. Balogh, G. Ribárik, T. Ungár, J. Appl. Phys. 100 (2006) 023512.
- [85] T. Ungár, G. Ribárik, J. Gubicza, P. Hanák, J. Eng. Mater. Technol. 124 (2002) 2.
- [86] P. Scardi, M. Leoni, Acta Crystallogr. A. 58 (2002) 190.
- [87] D. Louër, N. Audebrand, Adv. X-Ray Anal. (1999) 556.
- [88] J.I. Langford, D. Louër, P. Scardi, Appl. Crystallogr. 33 (2000) 964.
- [89] G. Ribárik, T. Ungár, J. Gubicza, J. Appl. Crystallogr. (2001) 669.
- [90] T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik, T.W. Zerda, MRS Symp. 661 (2001) KK9.2.1.
- [91] B.E. Warren, B.L. Averbach, J. Appl. Phys. 23 (1982) 497.
- [92] T. Ungár, E. Schafner, P. Hanák, S. Bernstorff, M. Zehetbauer, Mater. Sci. Eng. A 462 (2007) 398.
- [93] M. Wilkens, Fundamental Aspects of Dislocation Theory, Natl Bur. Stand., Washington, DC, USA, 1970.
- [94] R. Kužel, P. Klimanek, J. Appl. Crystallogr. 21 (1988) 363.
- [95] T. Ungár, G. Tichy, Phys. Stat. Sol. 171 (1999) 425.
- [96] A. Borbely, J. Dragomir-Cernatescu, G. Ribárik, T. Ungár, J. Appl. ... 36 (2003) 160.
- [97] J. Gubicza, N.Q. Chinh, J.L. Lábár, Z. Hegedűs, C. Xu, T.G. Langdon, Scr. Mater. 58 (2008) 775.
- [98] L. Balogh, G. Tichy, T. Ungár, J. Appl. Crystallogr. 42 (2009) 580.
- [99] B.E. Warren, B.L. Averbach, J. Appl. Phys. 21 (1950) 595.
- [100] B. Warren, Prog. Met. Phys. (1959) 147.
- [101] T. Ungár, S. Ott, P.G. Sanders, A. Borbe, J.R. Weertman, T. Unga, 46 (1998) 3693.
- [102] T. Ungár, a. Borbély, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 3173.
- [103] G. Williamson, W. Hall, Acta Metall. 1 (1953) 22.

- [104] G. Ribárik, J. Gubicza, T. Ungár, *Mater. Sci. Eng. A* 387-389 (2004) 343.
- [105] C. Dragomir and T. Ungár, *J. Appl. Crystallogr.* 35 (2002) 556.
- [106] A. Abdul-Latif, G.F. Dirras, S. Ramtani, A. Hocini, *Int. J. Mech. Sci.* 51 (2009) 797.
- [107] G. Cseh, J. Bär, H. Gudladt, J. Lendvai, A. Juhász, *Mater. Sci. Eng. A* 272 (1999) 145.
- [108] J.C.M. Li, *Mater. Sci. Eng. A* 322 (2002) 23.
- [109] G.S. Morthy, D.H. Sastry, *Phys. Status Solidi* 70 (1982) 63.
- [110] D.H. Sastry, *Mater. Sci. Eng. A* 409 (2005) 67.
- [111] S.N.G. Chu, J.C.M. Li, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 3338.
- [112] P. Tasnádi, A. Juhász, N.Q. Chinh, I. Kovács, *Res. Mech.* 24 (1988) 334.
- [113] H.Y. Yu, M. a. Imam, B.B. Rath, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 636.
- [114] E.C. Yu, J.C.M. Li, *Philos. Mag.* 36 (1977) 811.
- [115] T. Tokunaga, K. Kaneko, Z. Horita, *Mater. Sci. Eng. A* 490 (2008) 300.
- [116] Y.T. Zhu, J.Y. Huang, J. Gubicza, T. Ungár, Y.M. Wang, E. Ma, R.Z. Valiev, *J. Mater. Res.* 18 (2011) 1908.
- [117] T. Ungár, G. Tichy, J. Gubicza, R.J. Hellmig, *Powder Diffr.* 20 (2012) 366.
- [118] J. Luo, R. Stevens, *Ceram. Int.* 25 (1999) 281.
- [119] N.Q. Chinh, J. Gubicza, T.G. Langdon, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 1594.
- [120] D.H. Chung, W.R. Buessem, F.W. Vahldiek, S.A. Mersol, *Anisotropy in Single-Crystal Refractory Compounds*, n.d.
- [121] N. Hansen, *Scr. Mater.* 51 (2004) 801.
- [122] G. Benchabane, Z. Boumerzoug, T. Gloriant, I. Thibon, *Phys. B* 406 (2011) 1973.
- [123] F. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Elsevier, 1995.
- [124] W.Q. Cao, C.F. Gu, E. V. Pereloma, C.H.J. Davies, *Mater. Sci. Eng. A* 492 (2008) 74.
- [125] K. Zhou, H. Li, J. Pang, Z. Wang, *Phys. B J.* 406 (2011) 760.

- [126] A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, A. Tsai, *Mater. Sci. Eng. A* 385 (2004) 382.
- [127] A. Singh, A. Tsai, *Scr. Mater.* 49 (2003) 143.
- [128] I. Kim, D. Bae, D. Kim, *Mater. Sci. Eng. A* 359 (2003) 313.
- [129] L. Balogh, R. Figueiredo, T. Ungár, T.G. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2010) 533.
- [130] B. Chen, C. Lu, D. Lin, X. Zeng, *J. Rare Earths* 29 (2011) 902.
- [131] K. Braszczynska-Malik, *J. Alloys Compd.* 487 (2009) 263.
- [132] Y. Chen, Q. Wang, J. Lin, L. Zhang, C. Zhai, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 7601.
- [133] J. Čížek, I. Prochazka, B. Smola, I. Stulíková, R. Kužel, Z. Matej, V. Cherkaska, R.. Islamgaliev, O. Kulyasova, *Mater. Sci. Eng. A* 462 (2007) 121.
- [134] K. Edalati, A. Yamamoto, Z. Horita, T. Ishihara, *Scr. Mater.* 64 (2011) 880.
- [135] R. Figueiredo, T. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 4500.
- [136] M. Janeček, M. Popov, M. Krieger, R. Hellmig, Estrin Y, *Mater. Sci. Eng. A* 462 (2007) 116.
- [137] M. Kai, Z. Horita, T. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* 488 (2008) 117.
- [138] P. Serre, R. Figueiredo, N. Gao, T. Langdon, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 3601.
- [139] T. Kim, *J. Alloys Compd.* 504 (2010) 496.
- [140] N. Ono, R. Nowak, S. Miura, *Mater. Lett.* 58 (2004) 39.
- [141] C. Cáceres, P. Lukáč, *Philos. Mag.* 88 (2008) 977.
- [142] D. Chung, W. Buessem, F. Vahldiek, S. Mersol, *Anisotropy in Single Crystal Refractory Compounds*, Plenum Press, New York, 1968.
- [143] H. Choi, Y. Kim, J. Shin, D. Bae, *Mater. Sci. Eng. A* 527 (2010) 1565.
- [144] H. Conrad, *Metall. Mater. Trans. A* 35A (2004) 2681.
- [145] R. Wagoner, *Metall. Trans. A* 15A (1984) 1265.
- [146] K.M. Jassby, T. Vreeland, *Mater. Sci. Eng.* 27 (1977) 1.
- [147] N. Ecob, B. Ralph, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 2419.
- [148] M.A. Meyers, O. Vöhringer, V.A. Lubarda, *Acta Mater.* 49 (2001) 4025.

- [149] W. Pachla, M. Kulczyk, M. Sus-Ryszkowska, A. Mazur, K.J. Kurzydłowski, J. Mater. Process. Technol. 205 (2008) 173.
- [150] R.E. Smallman, A.H.W. Ngan, Physical Metallurgy and Advanced Materials, Elsevier, 2007.
- [151] M. Yoo, Metall. Trans. A 12A (1981) 409.
- [152] T. Ha, J. Son, W. Lee, C. Park, Y. Chang, Mater. Sci. Eng. A 307 (2001) 98.
- [153] W. Kim, S. Yoo, J. Lee, Scr. Mater. 62 (2010) 451.
- [154] W.J.M. Tegart, O.D. Sherby, Philos. Mag. 3 (1958) 1287.
- [155] J.E. Flinn, D.E. Munson, Philos. Mag. 10 (1964) 861.
- [156] D. Solas, C. Tomé, O. Engler, H. Wenk, Acta Mater. 49 (2001) 3791.
- [157] R. Kamel, F. Bessa, Br. J. Appl. Phys. 14 (1963) 459.

Porkohászati módszerekkel előállított ultrafinom szemcsés fémek mikroszerkezete és mechanikai tulajdonságai

Összefoglalás

Doktori munkám során nagynyomású csavarással (HPT) tömörített ultrafinom szemcsés (UFG) tiszta rezes, réz-szén nanocső (Cu-CNT) és magnezium-Mg₃YZn₆ kompozitot, valamint szikrakisüléses szintereléssel (SPS) előállított tiszta cinket tanulmányoztam. Célom a mikroszerkezet és a mechanikai tulajdonságok közötti kapcsolat feltárása volt.

Cu-CNT mintában a szén nanocső darabok rögzítő hatásának következtében a rácshibasűrűség sokkal nagyobb, így a kompozit keménysége jelentősen magasabb, mint a tiszta anyagé. A tiszta rézporból HPT-vel tömörített finomszemcsés anyag mikroszerkezetét és termikus stabilitását összehasonlítottam egy durvaszemcsés tömbi réz HPT deformációjával kapott UFG mintáéval. Megállapítottam, hogy a két anyag azonos rácshibaszerkezete ellenére a termikus stabilitásuk jelentősen eltér. A porkohászati anyag jelentősen jobb termikus stabilitása a gyártáskor elkerülhetetlenül felmerülő szennyeződéseknek és a diszperz oxidrészecskének köszönhető. Megállapítottam, hogy a szén nanocső adalék jelentősen növeli az UFG szerkezet termikus stabilitását. Mind a kompozit, mind tiszta anyag keménysége csökken a hőkezelés hőmérsékletének növekedésével. Utóbbi keménységének csökkenését elsősorban az újrakristályosodás okozza, míg az előbbiben a puhulás a porozitás növekedésének következménye. Mind a szén nanocsővel erősített réz, mind a kvázikristályos Mg₃YZn₆ fázissal erősített Mg minták esetén a diszlokációsűrűségből a Taylor-formula segítségével számított folyáshatár jó egyezést mutatott a kísérletileg meghatározott értékkel. Ezzel azt bizonyítottam, hogy a diszperz erősítő fázisok elsősorban a diszlokációsűrűség növelésén keresztül keményítik a vizsgált kompozitokat.

Durva- és ultrafinom szemcsés cink mechanikai tulajdonságait hasonlítottam össze széles deformációs sebesség tartományban. A nagyszemcsés cinkben alacsony deformációsebességnél ($\leq 10 \text{ s}^{-1}$) termikusan aktivált diszlokációmozgás és ikresedés kontrollálja a képlékeny deformációt, míg magas deformációsebességnél ($10^3\text{-}10^4 \text{ s}^{-1}$) elsősorban a viszkózus diszlokáció fékeződés határozza meg az alakításhoz szükséges feszültséget. Az UFG anyagban a viszonylag nagy diszlokációsűrűség ($\sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$) és a kis szemcseméret ($\sim 220 \text{ nm}$) diszlokációmozgást akadályozó hatása limitálja a diszlokációk sebességét, ezért a viszkózus diszlokáció fékeződési jelenség itt nem figyelhető meg, valamint ikresedés sem játszott jelentős szerepet a képlékeny deformáció során. Benyomódási kúszásméréssel tanulmányoztam az ultrafinom szemcsés cink magashőmérsékleti mechanikai tulajdonságait, 330-360 °C hőmérséklet tartományban. Az anyag kiemelkedően jó termikus stabilitást mutatott. A kúszás aktiválási energiája magasabb a finomszemcsés cinkben, ami döntően a ZnO hatásának tulajdonítható. A diszlokációszerkezetet a benyomó fej alatti (deformált) területen és attól távol röntgen vonalprofil analízissel tanulmányoztam. A deformált zónán kívül prizmatikus $\langle a \rangle$ és piramidális $\langle c + a \rangle$ diszlokációk a jellemzők, míg belül további bazális és piramidális $\langle a \rangle$, valamint kívül nem aktivált piramidális $\langle c + a \rangle$ típusú diszlokációk jelentek meg.

Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained metals processed by powder metallurgy methods

Summary

I investigated ultrafine-grained (UFG) pure copper, copper-carbon nanotube (Cu-CNT) and magnesium-Mg₃YZn₆ composites consolidated by High Pressure Torsion (HPT), as well as pure zinc processed by Spark Plasma Sintering (SPS). The goal of my PhD work was to study the correlation between the microstructure and the mechanical behaviour.

The Cu-CNT composite exhibited very high hardness due to the extremely high dislocation density, which can be attributed to the pinning effect of CNTs on dislocations. The microstructure and its thermal stability for UFG Cu consolidated from a powder by HPT were compared with casted coarse-grained bulk Cu processed by HPT. Despite their similar microstructures in the as-received state, the consolidated Cu specimen showed much better thermal stability. This might be attributed to impurities and oxide dispersoids which are usually unavoidable in powder metallurgy. The addition of CNTs to Cu powder increased the thermal stability of the UFG microstructure. During high temperature annealing, the large reduction in hardness of the pure consolidated copper sample was caused by recrystallization, while in the Cu-CNT composites the UFG microstructure of the Cu matrix remained stable and the hardness decreased mainly due to the increased porosity. In both pure Cu, Cu-CNT and Mg-Mg₃YZn₆ composites the flow stress obtained experimentally agrees well with the value calculated from the dislocation density by the Taylor-formula, indicating that the dispersed secondary phase in the present materials strengthen the composites indirectly via the increase of the dislocation density.

I compared the mechanical behaviour of coarse- and ultrafine-grained Zn over a wide range of strain rates. In the case of coarse-grained Zn compressed up to a strain rate of $\sim 10 \text{ s}^{-1}$ twinning and thermally activated dislocation motion controlled the deformation. Above the strain rate of 10^3 s^{-1} dislocation drag effects controlled the plasticity. In the case of UFG-Zn the relatively large dislocation density ($\sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$) and the small grain size ($\sim 220 \text{ nm}$) limited the dislocation velocity, yielding the lack of dislocation drag effects up to 10^4 s^{-1} . Twinning was not observed in the UFG material. High temperature creep behavior of UFG-Zn was investigated by indentation technique in the temperature range of 330–360 °C. The sample shows an excellent thermal stability. The activation energy of creep for UFG-Zn is much larger than the value determined for coarse-grained Zn, which can be attributed mainly to the effect of ZnO dispersoids. The dislocation structure inside and outside the indented zone was studied by X-ray line profile analysis. Outside the indented region prismatic $\langle a \rangle$ and pyramidal $\langle c + a \rangle$ dislocations were observed, while in the indented zone additional $\langle a \rangle$ -type basal and pyramidal dislocations as well as other $\langle c + a \rangle$ -type pyramidal dislocations were detected.